Über Arylimine ungesättigter Ketone.

Zur Kenntnis der Pyrazolin-Umlagerung von Hydrazonen ungesättigter Ketone.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

KARL HEITZ

aus Straßburg i. Elsaß.

STRASSBURG i. E.

Straßburger Druckerei und Verlagsanstalt, vorm. R. Schultz & Co.

1913.

Über Arylimine ungesättigter Ketone.

Zur Kenntnis der Pyrazolin-Umlagerung von Hydrazonen ungesättigter Ketone.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

KARL HEITZ

aus Straßburg i. Elsaß.

AGRO. LAND. BAT. BIBL.

STRASSBURG i. E.

Straßburger Druckerei und Verlagsanstalt, vorm. R. Schultz & Co.

1913.

Herrn Prof. Dr. Fritz Straus, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Untersuchung ausgeführt wurde, danke ich auch an dieser Stelle herzlichst für seine Unterstützung; außerdem ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Johannes Thiele für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

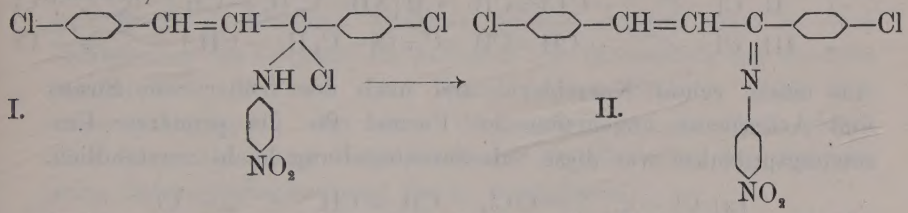
Meiner Mutter!

Über Arylimine ungesättigter Ketone.

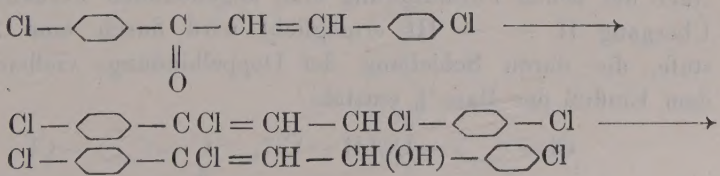
Theoretischer Teil.

Von Straus [1]) und Ackermann ist die Umsetzung der Ketochloride ungesättigter Ketone mit organischen Basen zunächst am Ketochlorid des p, p-Dichlorbenzalacetophenons studiert worden. Die dort beschriebenen Resultate verlangten in verschiedener Richtung eine Nachprüfung und Erweiterung.

Straus und Ackermann hatten gefunden, daß nur mit p-Nitranilin der Verlauf der Umsetzung dem bei diesen Körpern üblichen Typus entspricht; es wird ein Chloratom durch den p-Nitranilinrest ersetzt. Dem entstandenen Körper wurde die folgende Struktur I zuerteilt,



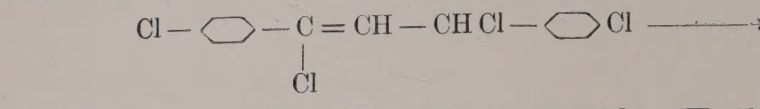
die der damals angenommenen Struktur der Karbinole entsprach. Inzwischen ist von Straus [2]) nachgewiesen worden, dass den bisher als Ketochloride aufgefassten Verbindungen eine andere Formel zukommt, die sie als Abkömmling des Benzylchlorids erscheinen läßt, und dass daraus die sogenannte Chlorcarbinole durch einfachen Austausch des reaktionsfähigen Chloratoms gegen Hydroxyl entstehen.



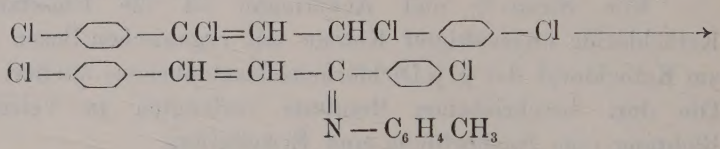
[1]) B. B. 43/596 [1910].

[2]) Lieb. Ann. 393/295 [1912].

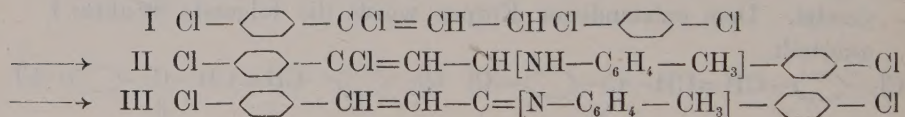
Darnach dürfte nicht zu zweifeln sein, daß ein entsprechender Verlauf auch für die Umsetzung mit p-Nitranilin anzunehmen ist!



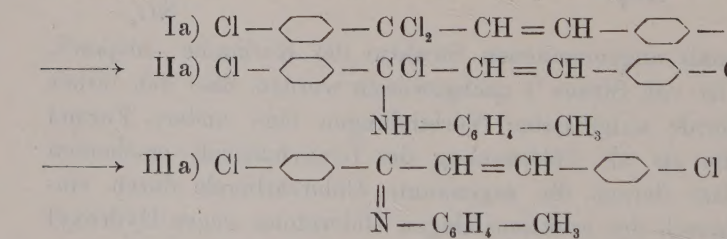
Etwas anders verlief die Einwirkung von p-Toluidin, das von Straus und Ackermann verwendet wurde, da mit Anilin krystallisierende Umsetzungsprodukte nicht zu erhalten waren. Es entstand ein gelber Körper von der Zusammensetzung und den Eigenschaften eines Ketonimins:



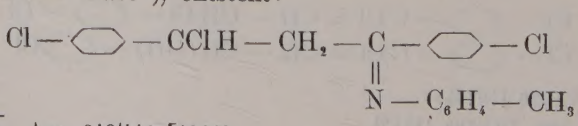
Sicherlich verläuft in der ersten Stufe auch hier die Reaktion nicht anders wie mit p-Nitranilin, nur findet hier sofort eine weitere Abspaltung von Salzsäure statt.



Aus einem echten Ketochlorid und nach der früher von Straus und Ackermann angenommenen Formel für die primären Umsetzungsprodukte war diese Salzsäureabspaltung leicht verständlich.



Nach der neuen Formulierung muß angenommen werden, dass der Übergang II ⟶ III ermöglicht wird durch eine Zwischenstufe, die durch Schiebung der Doppelbindung, vielleicht unter dem Einfluß der Base[1]), entsteht:

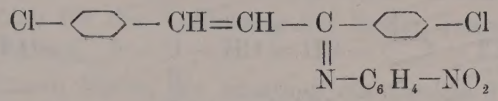


[1]) Lieb. Ann. 319/148 [1901].

Die Abspaltung der Salzsäure erfolgt also nicht zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, sondern zwischen zwei Kohlenstoffatomen.

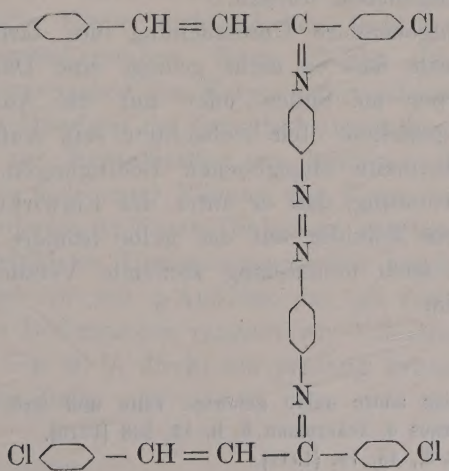
Weshalb bei Verwendung von p-Nitranilin die Reaktion bei Stufe II stehen bleibt, ist schwer zu sagen. Vermutlich bleibt die Bildung der erwähnten Zwischenstufe aus, vielleicht weil das schwach basische Amin die Doppelbindung nicht zu schieben vermag.

Bereits Straus und Ackermann haben versucht, die Abspaltung des zweiten Moleküls Salzsäure nachträglich durch Behandlung mit Natriumäthylat zu erzwingen und so das p-nitrierte Imin



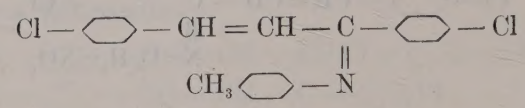
zu erhalten.

Sie beobachteten auch tatsächlich eine Abspaltung von Salzsäure, nur war der erwartete Körper nach physikalischen Eigenschaften und Analysen nicht das gesuchte Imin. Ich habe zunächst versucht, hier die Resultate zu ergänzen. Es gelang mir nachzuweisen, daß der Körper noch geringe Mengen Kochsalz einschließt, das er hartnäckig festhält, und das nur durch Einturbinieren seiner Xylollösung in heißes Wasser ganz zu entfernen ist. Meine wiederholten Analysen führten trotzdem nicht zu einer Aufklärung des Körpers; sie gestatten nur den Schluß, daß derselbe sauerstofffrei ist, also einer komplizierten Reaktion seine Entstehung verdankt. Mit einer Verknüpfung zweier Reste durch eine Azogruppe etwa ließen sich die Eigenschaften des Körpers, seine Schwerlöslichkeit und Farbe vereinbaren;

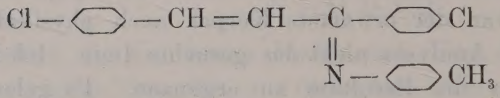


damit stimmen meine Analysenresultate noch am ehesten überein. Eine Molekulargewichtsbestimmung ist bei den Löslichkeitsverhältnissen nicht möglich.

Als Begleiter des gelben p-Tolylimins fanden Straus und Ackermann einen farblosen isomeren Körper in geringer Menge. Beide Verbindungen waren auch in ihren Salzen verschieden und aus diesen unverändert regenerierbar. Straus und Ackermann diskutierten für diese beiden Körper die Auffassung als stereoisomere Verbindungen. Lag der Grund hierfür in der C = N-Bindung, kamen ihnen also die folgenden Formeln zu:



und



so boten sie ein theoretisches Interesse deswegen, weil in ihnen zum ersten Mal ein von der Hantzsch-Wernerschen Teorie geforderter Isomeriefall auch für die Schiffschen Basen[1]) nachgewiesen wäre, wie er in zahlreichen Fällen bei Oximen und neuerdings auch bei Hydrazonen[2]) bekannt ist. Deshalb sollten einmal in der vorliegenden Arbeit die Beziehungen der beiden Basen näher untersucht, und zweitens durch Auffindung eines weiteren Paares von Isomeren der Fall aus seiner vereinzelten Stellung herausgehoben werden.

Eine eingehendere Untersuchung des farblosen Tolylimins scheiterte daran, daß es nicht gelang, eine Darstellungsmethode für den Körper zu finden, oder nur die Ausbeuteverhältnisse günstiger zu gestalten. Ich beobachtete sein Auftreten stets unter den von Ackermann angegebenen Bedingungen. Aber die dort geäußerte Vermutung, daß er unter der Einwirkung von Toluidin oder salzsaurem Toluidin auf das gelbe Isomere entstände, ergab keinen Weg; auch monatelang stehende Versuche ergaben nur das gelbe Imin.

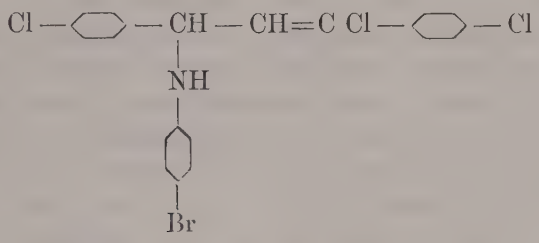
---

[1]) Über einige andre dahin gehörige Fälle und ihre kritische Würdigung vergl. Straus u. Ackermann B. B. 43, 598 [1910].

[2]) Busch: B. B., 45, 73. [1912].

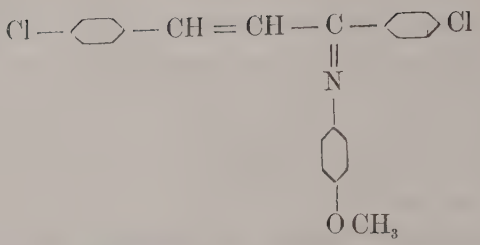
Ein zweiter Weg bot sich in Versuchen, das leicht zugängliche, gelbe Imin in das höher schmelzende, weisse umzulagern. Die Versuche, die im experimentellen Teil ausführlich beschrieben sind, erstreckten sich auf zahlreiche, für die Umlagerung von cis-trans-Isomeren erfolgreiche Methoden, wie Erhitzen, Schmelzen, Belichten im Sonnenlicht oder im Licht einer Bogenlampe, unter Zusatz von Katalysatoren wie Jod oder Salzsäure, sie lieferten aber alle das gelbe Imin unverändert zurück. Auch die neuerdings von Störmer [1]) vorgeschlagene mehrstündige Bestrahlung mit der Quarz-Quecksilberlampe hatte keinen Erfolg. Auf diesem Wege war also keine Stütze für die Auffassung der beiden Imine als Stereoisomere zu erhalten.

Von weiteren Basen, die eventuell ein zweites Paar isomerer Imine liefern konnten, versuchte ich zunächst p-Brom- und p-Chloranilin. Es lag hier von vorneherein die Möglichkeit vor, dass sie, als negativ substituierte Aniline, sich vielleicht dem p-Nitranilin analog verhalten würden, die Reaktion also bei der Bildung einfacher Anilide



stehen bleiben würde. Merkwürdigerweise konnte ich mit beiden Aminen kristallisierte Körper nicht erhalten, trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen. Zwar scheidet sich in Benzollösung beim Zusammengeben der Körper sofort salzsaures Salz ab, aber die nach dem Absaugen des Benzols hinterbleibenden Öle sind auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen. Bei längerem Stehen zersetzen sie sich unter Bildung von Keton, vielleicht weil die negativ substituierten Anilinsalze Salzsäure abgeben, welche die Spaltung primär gebildeter Umsetzungsprodukte bewirkt. Bessere Erfahrungen machte ich mit p-Anisidin, das mit dem Ketochlorid unter den gleichen Bedingungen reagiert wie Toluidin. Es liefert in einer Ausbeute von 40 % direkt ein prächtig kristallisiertes, intensiv gelb gefärbtes Imin.

[1]) B. B. 42, 4865 [1909].



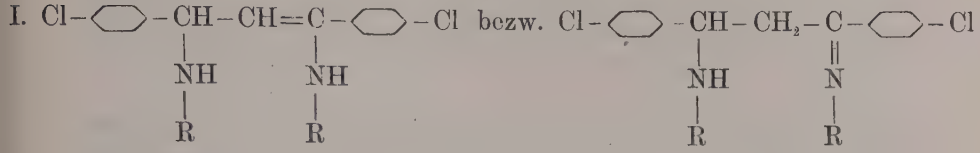
Säuren spalten dasselbe, in Wasser oder Eisessiglösung, in Base und Keton. In indifferenten Lösungsmitteln bildet das Imin beständige Salze; untersucht wurden Hydrochlorid und Pikrat. Das Hydrochlorid ist ein Monohydrochlorid, hellgelb gefärbt und dadurch ausgezeichnet, dass es von überschüssiger Salzsäure verändert wird und offenbar als Polyhydrochlorid in Lösung geht. Im Vakuum entweicht diese überschüssige Salzsäure und das unlösliche Monohydrochlorid scheidet sich unverändert wieder ab. Das Pikrat ist gegen Alkohol unbeständig, gleicht also dem Salz des gelben Tolylimins. Beide Salze werden durch Bikarbonat zersetzt und regenerieren die unveränderte Base.

Während also hier ein vollkommenes Analogon des gelben Tolylimins vorliegt, ist es auf keine Weise gelungen, ein isomeres farbloses Anisylimin aufzufinden, weder in den Mutterlaugen der normalen Darstellung, noch durch Abänderung der Darstellungsmethode nach Temperatur, Mengenverhältnissen, oder durch Versuche, den Bildungsvorgang selbst durch Belichtung zu beeinflussen. Ebensowenig gelang es, das gelbe Imin selbst umzulagern. Dagegen fand sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des gelben Imins eine zweite, farblose Base in geringer Menge. Diese ist ihrer Zusammensetzung nach ein Additionsprodukt des gelben Imins mit einem zweiten Mol Anisidin. Dass damit zugleich die Entstehung der Base gegeben ist, folgt daraus, dass ich sie dann auch aus fertigem, gelben Imin erhielt, wenn es in Benzollösung mit Anisidin gekocht wurde. Eine Spur salzsaures Salz der Base wirkt dabei günstig.

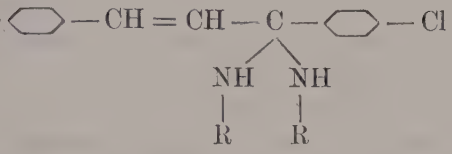
Nachdem eine Base von diesem Typus einmal aufgefunden war, habe ich auch unter den Umsetzungsprodukten des p-Toluidins mit dem Ketochlorid nach einem analogen Körper gesucht, aber ohne Erfolg. Dagegen gelingt unschwer die Darstellung auch in dieser Reihe auf dem erwähnten synthetischen Wege, wenn man das gelbe Tolylimin mit p-Toluidin in Benzollösung kocht.

Für eine Addition eines zweiten Moleküls einer Base an ein ungesättigtes Ketonimin kommen von vornherein zwei Möglichkeiten

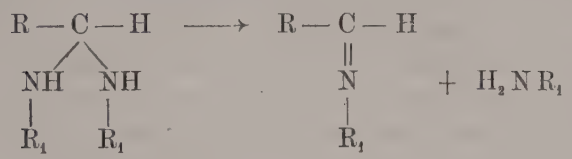
in Betracht, je nachdem das Doppelbindungssystem als ganzes in 1,4 Stellung addiert, oder nur d. C=N Doppelbindung. Für die Additionsprodukte ergeben sich dann folgende Formeln:



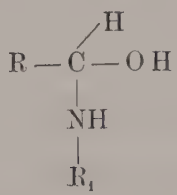
und II.



Basen der Formel II, Diphenaminbasen genannt, sind in der Litteratur zahlreich beschrieben und hauptsächlich von Eibner[1]) untersucht, der auch eine ausführliche Zusammenstellung der Litteratur gibt. Danach entstehen Diphenaminbasen allgemein aus den niedern aliphatischen Aldehyden u. aromat. Basen; aus den höheren aliphatischen und aromatischen Aldehyden scheint ihre Bildung nur mit p-Nitranilin möglich zu sein.[2]) Ihre Beständigkeit wechselt mit der Natur des Aldehyds bezw. der Konstitution der Base: der Zerfall führt unter Abspaltung von einem Molekül Amin zu der eigentlichen Schiffschen Base:



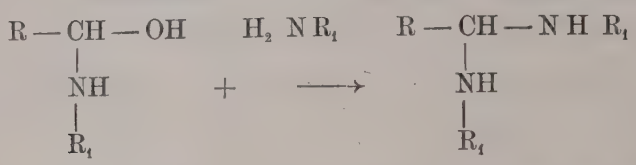
die also die beständigere Form ist. Für die Entstehung dieser Diphenaminbasen nimmt Eibner an, daß sie durch Umsetzung des primären Additionsproduktes aus einem Molekül Base mit dem Aldehyd:



[1]) BB 29, 2977 [1896]; Lieb. Annal: 302, 335 [1898].
30. 1444 [1897]; 328, 121 [1903].

[2]) Hantzsch, BB. 34, 822 [1901].

mit einem zweiten Molekül Base unter Wasseraustritt entstehen.



Über ihre Bildung durch Addition an primär gebildete Schiffsche Basen habe ich bei Eibner keine Angaben gefunden.*

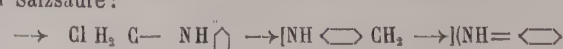
Von Ketonen scheinen derartige Abkömmlinge überhaupt nicht bekannt zu sein; es dürfte das damit zusammen hängen, daß einfache Ketone nur schwer mit Anilin in Reaktion zu bringen sind und unter Bedingungen, welche die Isolierung einer Diphenaminbase wenig wahrscheinlich machen[1]).

Es wären also die Derivate des Benzalacetophenons die ersten derartigen Verbindungen, die sich von Ketonen ableiten, und es müßte die benachbarte C=C Doppelbindung für die leichte Addition der C = N-Bindung in diesem Falle verantwortlich zu machen sein.[2]) Somit läge hier eine allgemeine Reaktion ungesättigter Ketonimine vor.

Die Basen sind nicht leicht in großer Menge zu beschaffen, so daß ich auf eine eingehende Untersuchung verzichten mußte, obwohl vorläufige Beobachtungen sie hinreichend interessant erscheinen lassen. Immerhin gestattet die vorläufige Untersuchung, die Formel der Diphenaminbasen für die Additionsprodukte auszuschließen. Die Basen sind ziemlich beständig und lassen sich aus Alkohol unverändert kristallisieren. Die Base aus p-Anisidin, die näher untersucht wurde, bildet in indifferenten Lösungsmitteln ein hellgelbes Hydrochlorid, ohne daß Spaltung

---

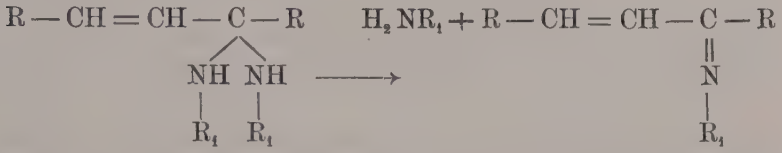
* Anmerkung. Die Bildung des Diamidodiphenylmethans aus Anilin und Formaldehyd geht über die Zwischenstufe des p-Amidobenzylanilins (Friedländer IV 66 D. R. P. 87934). Die Bildung dieses Körpers scheint aber nicht auf der primären Umlagerung von Methylendianilin zu beruhen, dessen Entstehung aus Anhydroformaldehydanilin ja eine derartige Bildung einer Diphenaminbase durch Addition an die Schiffsche Base darstellen würde. Vielmehr ist, nach den Angaben eines andern Patentes (Friedl. V 91, 92 Nr. 96851), die erste Umwandlung des Anhydroformaldehydanilins Übergang in den Anhydro-p-Amidobenzylalkohol unter dem Einfluss von Salzsäure:



[1]) Gräbe, BB. 32, 1678 [1899].

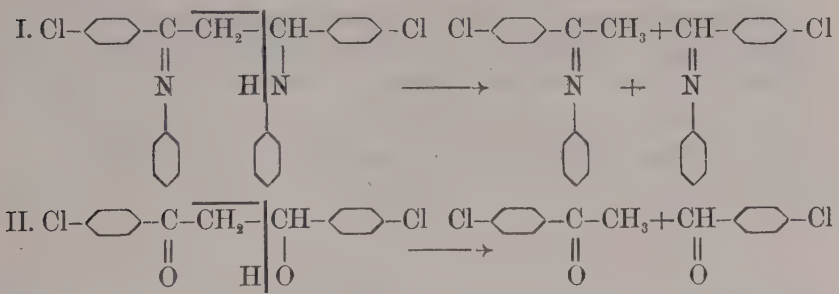
[2]) Anm. Über ähnliche Beeinflussung der C = N Bind. bei Semikarbazonen durch benachbarte Phenylgruppen s. Rupe B. B. 45, 26 u. 30 [1912].

eintritt; denn die Base ist unverändert daraus regenerierbar. Dies ist bereits merkwürdig, da Eibner [1]) die Bildung selbständiger Salze überhaupt für zweifelhaft hält. Entscheidend ist aber das Verhalten der Base gegen Säuren (verdünnt) oder Eisessig, wodurch sie in Anisidin und p-Chlorbenzaldehyd gespalten wird. Wird z. B. die Base mit Eisessig nur kurze Zeit erwärmt, so kann man aus dieser noch warmen Lösung mit Phenylhydrazin das Hydrazon des p-Chlorbenzaldehyds quantitativ ausfällen. Da die Imine glatt in Keton und Base gespalten werden, so kann die erste Einwirkung der Säure nicht in einer Abspaltung des addierten Aminmoleküls bestehen nach folgender Formulierung:



wie man nach den Eigenschaften der bekannten Diphenaminbasen aus Aldehyden [2]) hätte erwarten sollen.

Demnach kommt für diese Additionsprodukte nur noch Formel I in Frage; es sind Substitutionsprodukte von β-anilidoketonanilen. Bei der erwähnten Spaltung durch Säuren in Aldehyd und Keton treten beide Bruchstücke offenbar zunächst in Form ihrer Anile auf; die Reaktion entspricht vollkommen dem Zerfall der primär aus Aldehyd und Keton durch Anlagerung entstehenden β-Oxyketone in die Komponenten (II)



nur verläuft die Reaktion II lange nicht so leicht und glatt, was offenbar damit zusammenhängt, daß das β-Oxyketon weit mehr Neigung zeigt, in Wasser und das ungesättigte Keton zu zerfallen.[3])

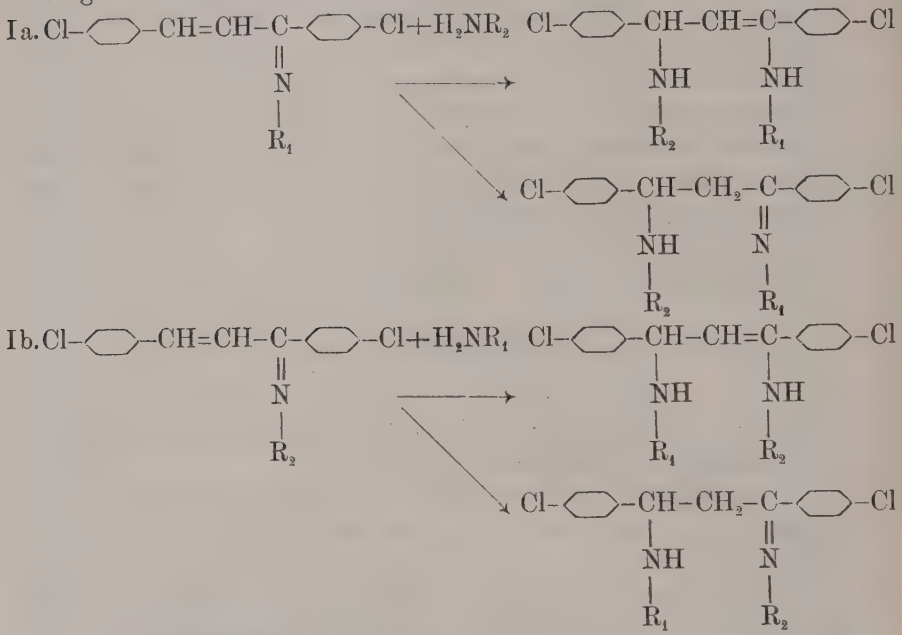
---

[1]) Lieb. Ann. 302, 335 [1898].

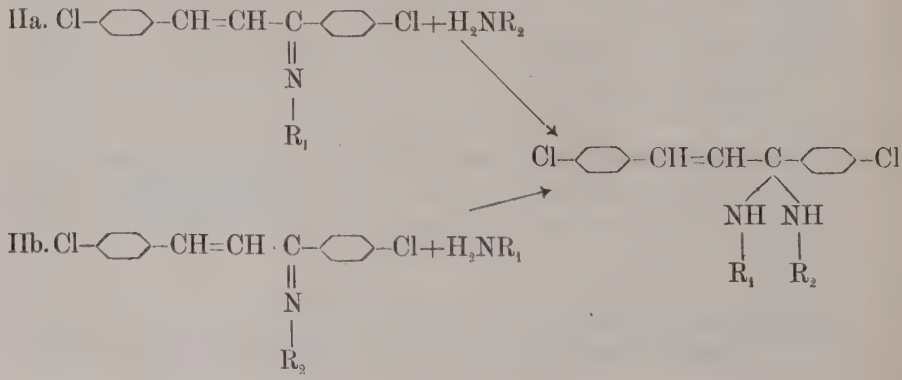
[2]) Eibner, Lieb. Ann. 302, 335 [1898].

[3]) Vergl. z. B. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. 15/2856 [1882].

Merkwürdigerweise entstehen identische Additionsprodukte, wenn zwei verschiedene Basen zum Aufbau des Moleküls verwendet werden, obwohl man auf den beiden im folgenden skizzierten Wegen zwei verschiedene Basen erwarten sollte.



Die Reaktionen sind für den Fall $R_1 = C_6H_4-OCH_3$ und $R_2 = C_6H_4-CH_3$ ausgeführt worden, d. h. es ist p-Toluidin an das gelbe p-Methoxyphenylimin, Anisidin an das gelbe p-Methylphenylimin addiert worden. Die auf beiden Wegen entstandenen Basen waren identisch. Ich war ursprünglich geneigt, darin den experimentellen Beweis für die Auffassung der Additionsprodukte als Diphenaminbasen zu sehen, welche die Identität der beiden auf den zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Körper verlangt:



Tatsächlich handelt es sich aber um einen ganz ähnlichen Tautomeriefall, wie er zur Identität der auf ganz ähnlichem Wege gewonnenen beiden Anisylbenzylidenindene führt.[1])

Wie die Lage der Doppelbindung in dem Additionsprodukt ist, ob ihm also Formel I a oder I b zukommt, ist nicht näher untersucht worden.

Schließlich wurde versucht, diese Bildung eines analogen Additionsprodukts auch bei dem von Ackermann dargestellten, isomeren, farblosen Tolylimin zu erreichen, und damit einen Beweis für seine identische Struktur zu liefern. Es gelang aber nicht, das weiße Imin unter den Bedingungen in Reaktion zu bringen, unter denen das gelbe Imin reagiert; es wurde stets unverändert wiedergewonnen. Wäre das gleiche Additionsprodukt entstanden, so wäre damit die von Straus und Ackermann vertretene Auffassung bewiesen gewesen; der negative Ausfall ist nicht mit gleicher Sicherheit im entgegengesetzten Sinne zu verwerten, da allgemein Stereoisomere Verschiedenheiten im Additionsvermögen zeigen, und anzunehmen ist, daß die gelbe Form die ungesättigtere sein wird. Die endgültige Aufklärung der Natur des weißen Imins muß also weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben; immerhin läßt der komplizierte Vorgang, welchen die Bildung der Imine aus den Ketochloriden jetzt darstellt, im Zusammenhang mit den, wenn auch negativen Versuchen der vorliegenden Arbeit an der von Straus und Ackermann vertretenen Ansicht berechtigte Zweifel bestehen.

[1]) Thiele und Bühner, Lieb. Ann. 347/256 (1906).

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Natriumäthylat auf das p-Nitroanilid des p, p-Dichlorbenzalacetophenons.

3 g des Nitroanilids[1]) werden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit zwei Mol Natriumäthylat in 5%iger Lösung versetzt. Die Lösung färbt sich sofort braun und scheidet einen voluminösen, rotgelben Körper ab. Das bei der Reaktion gebildete Kochsalz ist demselben beigemengt und durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln nicht zu entfernen. Anreiben mit heißem Wasser führt nur zum Ziele, wenn es genügend oft und unter sorgfältigem Verreiben geschieht, da die letzten Reste des Salzes offenbar sehr hartnäckig von der organischen Substanz eingeschlossen werden. Deshalb wird der Körper besser mehrmals mit heißem Wasser angerieben, abfiltriert und getrocknet; dann in heißem Xylol gelöst und unter Turbinieren mit einem Wittschen Rührer, der das Gemisch genügend emulgiert, in die zirka zehnfache Menge heißen Wassers eingerührt. Diese Behandlung wird 2—3 mal wiederholt, bis schließlich die Waschflüssigkeit keine Chlorreaktion mehr zeigt, und die Substanz beim Erhitzen auf dem Platinblech keinen Aschenrückstand hinterläßt.

Zu den Analysen diente ein dreimal turbiniertes Produkt (I) und ein Präparat, das außerdem viermal mit heißem Wasser angerieben worden war (II). Eine spezielle Alkalibestimmung ergab die völlige Abwesenheit von Kochsalz. Den Schmelzpunkt fand ich übereinstimmend mit Ackermann zu 274°.

I. { 0.1860 g gaben 0.1455 Ag Cl
0.1413 g » 10.05 ccm N bei 19.5° und 743.5 mm Druck.

II. { 0.1384 g » 0.3462 CO_2 und 0.0421 H_2O
0.1513 g » 0.3809 CO_2 » 0.0476 H_2O
0.1885 g » 0.1491 Ag Cl
0.1094 g » 7.8 ccm N bei 20.5° und 751 mm Druck.

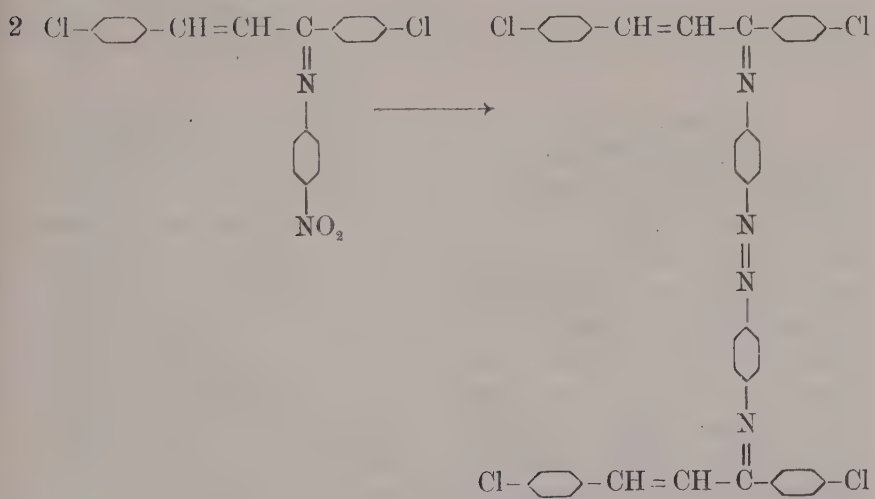
[1]) Straus und Ackermann: B. B. 43, 600 [1910].

Berechnet für das Imin: $C_{21} H_{14} N_2 O_2 Cl_2$		Gefunden:	
		I.	II.
C	= 63,64		68,66; 68,62
H	= 3,55		3,51; 3,40
N	= 7,07	7,96;	8,04
O	= 8,02	—	—
Cl	= 17,80	19,45;	19,57

Von Ackermann[1]) wurden mir folgende Analysenresultate zweier verschiedener Präparate angegeben:

C = 68,11;
H = 3,09
N = 7,5
Cl = 19,87, 20,54

Der Körper ist also nicht, wie Straus und Ackermann[2]) annehmen, das Imin $C_{21} H_{14} N_2 O_2 Cl_2$; dagegen stimmen die Analysenwerte fast auf die Formel eines Azokörpers, der aus dem Nitroanil durch Reduktion der Nitrogruppen unter dem Einfluß des Aethylats entstanden sein könnte:



Für diesen Körper $C_{42} H_{28} N_4 Cl_4$ berechnet sich: C = 69,04
H = 3,84
N = 7,67
Cl = 19,45

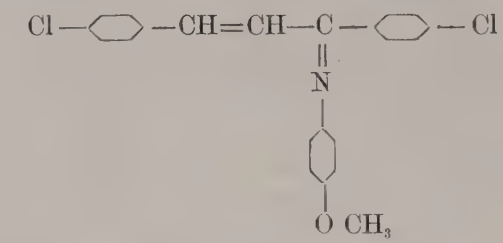
[1]) Privatmitteilung.
[2]) B. B. 43, 602 [1900].

Wie man sieht, stimmen die Zahlen für Cl und N recht gut; bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ist zu berücksichtigen, daß auch Straus und Ackermann[1]) bei dem farblosen Tolylimin große Schwierigkeiten mit der Verbrennung hatten.

Wird die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Körpers mit Wasser gefällt und ausgeäthert, so läßt sich nach dem Verdampfen des Äthers durch Anreiben mit Petroläther aus dem zähen Rückstand ein schwerlöslicher, flockiger Körper von tiefroter Farbe gewinnen. (Smp. unscharf: 220—260°.)

Er liefert in trockener Benzollösung beim Einleiten von Salzsäuregas einen Niederschlag eines tiefer gefärbten Körpers. (Smp.: 120°.)

p-Anisylimin des p-p'-Dichlorbenzalacetophenons.



3 g Ketochlorid und 3,2 g p-Anisidin (3 Mol) läßt man in 50 ccm Benzol gelöst 45 Stunden im dunkeln stehen. Das abgeschiedene Anisidinchlorhydrat wird abfiltriert, und das Filtrat im Vakuum abgesaugt. Der zunächst ölige Rückstand erstarrt beim Anreiben mit Äther zum großen Teil zu gelben Kristallen, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester rein sind. Smp.: 173,5°. Ausbeute: zirka 1,5 g = 40 % der Theorie. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Körper eine gelbrote Farbreaktion, ähnlich der des Ketons. Bleibt das Reaktionsgemisch vor dem Aufarbeiten länger als 45 Stunden stehen, so scheiden sich mit dem Anisidinchlorhydrat gelbe Kristalle von Imin ab. Die Mutterlaugen geben mit konzentrierter Schwefelsäure die blaurote Farbreaktion des Ketochlorids.

Versuche aus 1 Mol Ketochlorid und 1 Mol Anisidin unter Zugabe von Pyridin als salzsäurebindendem Mittel nur eines der Chloratome gegen den Anisidinrest zu ersetzen und einen dem

[1]) B. B. 43, 606 [1910].

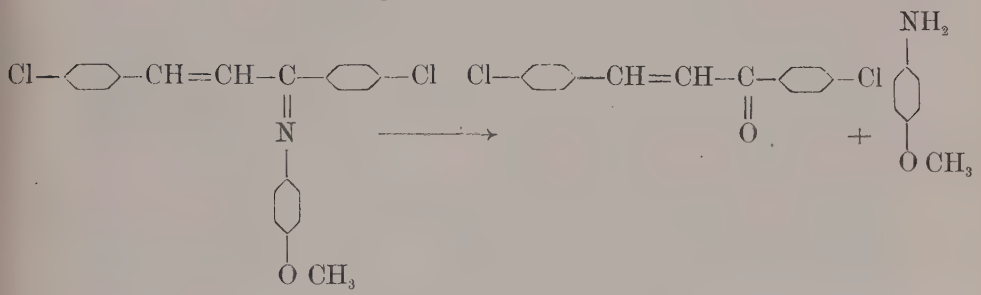
Derivat des p-Nitranilins analogen Körper darzustellen, ergaben schmierige Massen, die nicht kristallisierten.

0,1812 g gaben 0,4588 CO_2 und 0,0758 H_2O
0,1860 g » 0,1423 Ag Cl
0,1508 g » 0,1077 Ag Cl
0,2417 g » 8,2 ccm N bei 19° und 752 mm Druck.

Berechnet für: C_{22} H_{17} NO Cl_2	Gefunden:
C = 69,10	69,06
H = 4,48	4,71
N = 3,67	3,86
Cl = 18,56	18,92; 18,36

Zur Elementaranalyse wurde die Substanz im Mischrohr mit Kupferoxyd gemischt.

Spaltung des Imins mit Säuren.



0,5 g wurden mit 10 ccm Eisessig versetzt, ohne daß vollständige Lösung eintrat. Auf Zugabe von 5 ccm konzentrierter Salzsäure wurde das Gemisch klar und färbte sich rotgelb. Bei längerem Stehen sowohl, als auch beim Kochen wurde die Lösung heller, schließlich fast farblos. Dabei schied sich ein weißgelber, käsig zusammengeballter Körper ab, der abfiltriert werden kann (0,3 g). Durch Ausäthern der Lösung ist noch eine kleine Menge desselben zu erhalten. Smp.: 154—156,5°; Mischprobe mit Keton 154°. Die Farbreaktion ist die des Ketons.

Die wässerige Lösung, die mit Eisenchlorid die violette Farbreaktion des Anisidinchlorhydrats gab, wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der zunächst ölige Ätherrückstand erstarrte alsbald zu den charakteristischen, nadelförmigen Kristallen des Anisidins (0,15 g). Smp.: 52—56°. Mischprobe: 52—55°.

Hydrochlorid des p-Anisylimins.

$C_{22}H_{17}NOCl_2$—HCl

In die trockene Lösung von 3,3 g Imin in 100 ccm Benzol wird bei zirka 40° trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Alsbald fällt das Hydrochlorid in hellgelben, voluminösen Flocken aus. Bei weiterem Einleiten von Salzsäuregas gehen dieselben mit rotgelber Farbe wieder in Lösung, wahrscheinlich unter Bildung eines unbeständigen Polyhydrochlorids; denn schon beim Absaugen im Vakuum fällt der Körper wieder aus, sobald die überschüssige Salzsäure entfernt ist. Nach dem Abfiltrieren wird der Körper mit Benzol und schließlich mit Äther, worin er unlöslich ist, nachgewaschen; Trocknen im Benzolbad scheint eine geringe Zersetzung hervorzurufen, doch ist der Körper absolut luftbeständig. Smp.: 166° unter Bräunung und Gasentwicklung.

0,2220 g gaben 0,2264 AgCl

Berechnet für: $C_{22}H_{17}NOCl_2$—HCl	Gefunden:
Cl = 25,41	25,61

Regenerierung des Imins aus dem Hydrochlorid.

0,5 g Hydrochlorid wurden in viel Äther suspendiert und mit Natriumbikarbonatlösung durchgeschüttelt. Die wäßrige Schicht gibt starke Chlorreaktion. Nach dem trocknen mit Chlorcalcium wird der Äther abgedampft, wobei sich das Imin in gelben Kristallen abscheidet, welche die rotgelbe Farbreaktion geben. Sie werden mit Petroläther (40—60°) angerieben und nach einigem Stehen abfiltriert. Smp.: 169—170°; Mischprobe: 170°; Ausbeute: 0,3 g.

Pikrat des p-Anisylimins.

$C_{22}H_{17}NOCl_2 + C_6H_2OH(NO_2)_3$

2 g Imin werden in 50 ccm Benzol gelöst und mit 1,2 g Pikrinsäure in konzentrierter benzolischer Lösung versetzt. Es tritt sofort Farbvertiefung ein, und allmählich scheiden sich rotgelbe Flocken ab, die aus feinen Nadeln bestehen. Der Niederschlag bleibt über Nacht stehen, wird dann filtriert und mit Äther nachgewaschen. Ausbeute quantitativ. Smp.: 151—151,5 (Zersetzung).

0,2465 g gaben 0,1179 AgCl

0,1313 g » 10,7 ccm N bei 14° und 760 mm Druck.

Berechnet für: $C_{22}H_{17}NOCl_2 + C_6H_3N_3O_7$	Gefunden:
Cl = 11,62	11,82
N = 9,19	9,47

Die Farbreaktion des Pikrats ist hellgelb, analog der des Imins. Die Kristalle zeigen auf Ton zerdrückt hellgelbe Farbe. Sie sind ziemlich leicht löslich in Benzol und Essigester, sehr leicht in Aceton. Sowohl beim Umkristallisieren aus Benzol als auch beim Erhitzen im Benzolbad und beim Liegen an der Luft wird das Pikrat mehr oder weniger leicht zersetzt, wie speziell darauf gerichtete Versuche ergeben haben.

Spaltung des Pikrats durch Kochen mit Alkohol.

0,4 g wurden mit 50 ccm Alkohol gekocht, wobei langsam Lösung eintrat. Beim Konzentrieren der Lösung kristallisierte Keton aus (0,1 g). Smp.: 155°. Mischprobe: 155°. Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure: Keton.

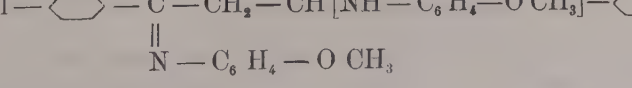
Beim Eindampfen des Alkohols kristallisierte zunächst Anisidinpikrat (0,2 g) in gelben Kristallen, die nach dem Auskochen mit Benzol bei 163,5—164° schmolzen. Mischprobe: 163,5—164°. Es wurde Anisidinpikrat zum Vergleich dargestellt durch Mischen der konzentrierten Benzollösungen molekularer Mengen Anisidin und Pikrinsäure. Die sofort auskristallisierten, hellgelben Kristalle zeigten (aus Alkohol umkristallisiert) den Schmelzpunkt 164—164,5° (Zersetzung). Sie sind in organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Regenerierung des Imins aus dem Pikrat.

0,5 g wurden in Äther suspendiert und mit verdünnter Natriumbikarbonatlösung so oft durchgeschüttelt, bis die wässerige Flüssigkeit farblos blieb. Der über Chlorcalcium getrocknete Äther hinterließ nach dem Abdestillieren einen rotgelben festen Rückstand. (0,3 g). Derselbe wurde mit Äther angerieben und alsbald abfiltriert. Smp.: 173—174°. Mischprobe: 173—174°.

Im Gegensatze zu den Beobachtungen von Straus [1]) und Ackermann wurde bei dieser Zersetzung die dort festgestellte eigentümliche Unregelmäßigkeit im Schmelzpunkte des regenerierten Imins nicht konstatiert.

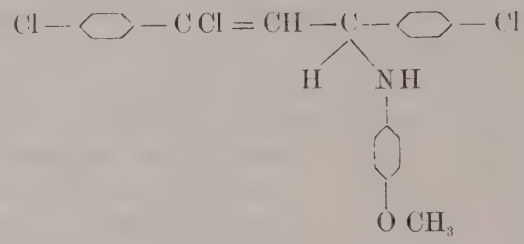
Additionsprodukt von p-Anisidin an das Anisyl-imin.



[1]) BB. 43. 604. [1910].

Man erhält den Körper aus den ätherischen Mutterlaugen des gelben p-Anisylimins, wenn man sie zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol anreibt. Bei Verwendung eines Ketochlorids, das Keton enthält, ist der Körper durch letzteres verunreinigt und auf keine Weise davon zu trennen. Von beigemengtem gelbem Imin befreit man die Base in der pag. 24 angegebenen Weise. Die Base kristallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen. Smp.: 122,5°.

In der Mutterlauge, die die blaurote Farbreaktion des Chlorids zeigt, ist möglicherweise das Anilid



vorhanden. Die Ausbeute aus 10 g Chlorid beträgt zirka 0,5 g. Der Körper ist trocken vollkommen haltbar; seine alkoholische Lösung zersetst sich aber beim Stehen.

0,1068 g gaben 0,2675 CO_2 und 0,0482 H_2O
0,1299 g » 0,3253 CO_2 und 0,0614 H_2O
0,1092 g » 0,2746 CO_2 und 0,0475 H_2O (nach Dennstedt)
0,1828 g » 0,1047 Hg Cl
0,1917 g » 9,6 ccm N, bei 16° und 756,5 mm Druck.

Berechnet für: $C_{27}H_{26}N_2O_2Cl_2$	Gefunden:
C = 68,91	68,31; 68,30; 68,58
H = 5,10	5,07; 5,28; 4,87
N = 5,54	5,81
Cl = 14,07	14,17.

Der Körper zeigt bei der Kohlenstoffbestimmung ähnliche Schwierigkeiten, wie sie Straus und Ackermann bei der Verbrennung des farblosen Tolylimins hatten.

Spaltung mit Säuren.

0,5 g wurden in 3 ccm Eisessig gelöst und unter Zusatz von 1½ ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Ausäthern des mit Wasser

verdünnten Reaktionsgemisches konnte kein Keton gewonnen werden; dafür trat intensiver Geruch nach p-Chlorbenzaldehyd auf. Die wäßrige Lösung zeigte die Eisenchloridreaktion des Anisidin. Der entstandene Aldehyd konnte wie folgt identifiziert werden: Die wie oben mit Salzsäure behandelte Eisessiglösung der Base wurde noch heiß mit 8 Tropfen Phenylhydrazin versetzt. Sofort fiel das Hydrazon des p-Chlorbenzaldehyds quantitativ aus (0,2 g). Aus Alkohol umkristallisiert, hatte es den Smp. 123°. Ein zum direkten Vergleiche hergestelltes Produkt zeigte den Smp. 125°. Mischprobe 124°.

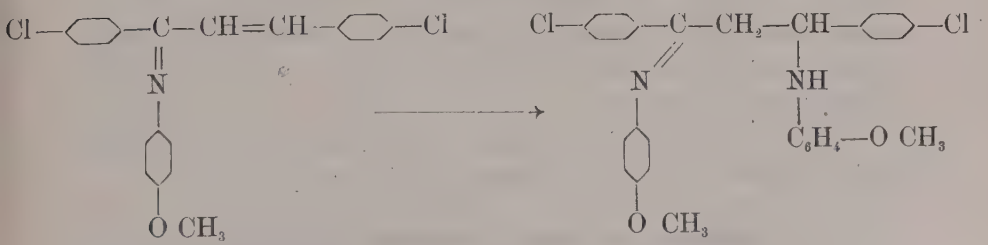
Verhalten bei der Salzbildung.

In die Lösung von 1 g der Base in 30 ccm Benzol wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Der entstandene hellgelbe Niederschlag des Hydrochlorids war äusserst zersetzlich. Schon mit Wasser schwach erwärmt spaltete er sich in p-Chlorbenzaldehyd, erkenntlich am Geruch, und salzsaures Anisidin, das mit Eisenchlorid nachgewiesen wurde. Bei 190° verkohlt die Substanz ohne zu schmelzen.

Regenerierung der Base aus dem salzsauren Salz.

0,5 g des wie oben dargestellten Hydrochlorids wurden in Äther suspendiert und mit Bikarbonatlösung wiederholt durchgeschüttelt. Es tritt sofort Lösung ein, und der Äther hinterläßt beim Eindampfen die reine Base (0,25 g), die aus Methylalkohol in glänzenden Blättchen kristallisiert. Smp.: 123°. Mischprobe (mit Produkt vom Smp. 121°): 121°—122°.

Darstellung des Additionsprodukts aus dem p-Anisyl-Imin des p-p'-Dichlorbenzalacetophenons und p-Anisidin.



2 g Imin werden mit 2 g Anisidin in 50 ccm Benzol gelöst und 3—4 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Benzol abgesaugt. Dabei hinterbleibt eine ölige Masse, die mit Äther an-

gerieben wird. Von eventuell ausgeschiedenem Imin wird abfiltriert, und der Äther abgesaugt. Zur weiteren Trennung vom übrigen Imin und Anisidin nimmt man mit heißem Petroläther (40—60°) auf, filtriert vom Ungelösten ab und engt stark ein; dann scheidet sich der neue Körper nach einigem Stehen in der Kälte aus. Diese Behandlung wird nötigenfalls wiederholt; zum Schluß wird aus Alkohol umkristallisiert. Smp.: 122°; Mischprobe: 122—123°.

Versuche zur Gewinnung eines weißen isomeren Anisyl-Imins.

a) 10 g Chlorid blieben 4—5 Monate mit 3 Mol Anisidin in Benzollösung stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatten sich 9 g salzsaures Anisidin abgeschieden. Dieser Versuch ergab 3 g gelbes Anisylimin und 0,5 g Additionsprodukt. Die Mutterlauge blieb einige Zeit stehen, ohne daß sich ein neuer Körper abgeschieden hätte. Nach dem Verdunsten der Lauge hinterblieb nur Schmiere.

b) Beim Kochen von 14 g gelbem Imin mit 7 g salzsaurem Anisidin in Benzollösung (250 ccm) ließ sich nach 16 Stunden wohl eine beträchtliche Menge Additionsprodukt (2,5 g), aber kein isomeres Imin gewinnen.

c) 2 g Imin (Smp.: 169—170°) wurden, in 130 ccm Benzol gelöst, an der Quecksilber-Quarzlampe 3½ Stunden belichtet. Nach dem Absaugen des Benzols im Vakuum hinterblieb gelbes Imin. Smp.: 165—168°. Eine Beimengung von auch nur wenig eines isomeren Imins würde den Schmelzpunkt voraussichtlich viel stärker drücken.

Wird das Imin in Pulverform dem Lampenlicht 5 Std. ausgesetzt, so tritt geringe Zersetzung ein (Smp. 164°), ohne daß sich aber beim Aufarbeiten ein anderes Produkt finden ließe.

d) Wird die Darstellung des Imins so abgeändert, daß man den Kolben nicht wie bisher im Dunkeln stehen läßt, sondern 4 Stdn. dem Licht der Bogenlampe aussetzt, so verläuft die Reaktion genau wie sonst, nur daß das Additionsprodukt sich in geringerer Menge bildet.

e) Wird bei der Darstellung gekocht, so tritt unter Beeinträchtigung der Ausbeuten Bildung von Schmieren ein.

Trennung der beiden isomeren Tolylimine.

Im folgenden sind zwei Methoden beschrieben, die den Nachweis von beigemengtem weißem Imin auch in geringer Menge gestatten.

a) Durch die verschiedene Löslichkeit der Imine in Petroläther.

Das Gemisch wird in viel Petroläther aufgenommen, und der Rückstand wird abfiltriert. Man lasse das Filtrat etwas kristallisieren und gieße rasch ab. Das Ausgeschiedene ist, wenn die Kristallisation früh genug unterbrochen wurde, reines weißes Imin, während aus der Restlauge fast reines gelbes Imin sich abscheidet. Bei zwei- oder dreimaliger Wiederholung dieser Operation mit dem jedesmaligen ungelösten Anteil kann eine quantitative Trennung erreicht werden.

b) Durch ihre Pikrate.

Ein Gemisch von 1 g gelbem und 0,2 g weißem Imin wurde in ca. 50 ccm Alkohol gelöst und heiß mit 0,9 g Pikrinsäure versetzt. In Kältemischung kristallisierte sofort ein Körper vom Smp. 153—154°, der mit Keton identisch ist. Er ist durch Spaltung des dem gelben Imin zugehörigen Pikrats entstanden, das nach Straus und Ackermann[1]) gegen heißen Alkohol unbeständig ist. Gewicht 0,6 g. Die alkoholische Lösung wird eingedampft, und der ölige Rückstand in Aceton aufgenommen und mit wässeriger Bikarbonatlösung versetzt. Man nimmt in Äther auf, trocknet, verdampft den Äther und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um. Smp.: 144°. Mischpr.: 144°.

Versuche zur Umlagerung des gelben Tolylimins in sein weißes Isomeres.

Von den zahlreichen Versuchen, die alle ohne Resultat blieben, seien folgende als typisch etwas genauer beschrieben:

a) Umlagerung im Schmelzfluß. 1 g Imin (Smp. 129°) wurde $^3/_4$ Stde. auf seine Schmelztemperatur (130°) erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte die rote Schmelze teilweise von oben her in gelben Kristallen. Beim Anreiben mit Petroläther schied sich das Ausgangsmaterial quantitativ ab. Smp.: 129°.

b) 1 g wurde auf die Schmelztemperatur des weißen Isomeren (145—150°) $^3/_4$ Stde. lang erhitzt. Wie bei *a*) mit Petroläther angerieben, scheidet die halberstarrte Schmelze alles Imin rein wieder ab. Smp.: 129°.

[1]) B. B. 43, 604.

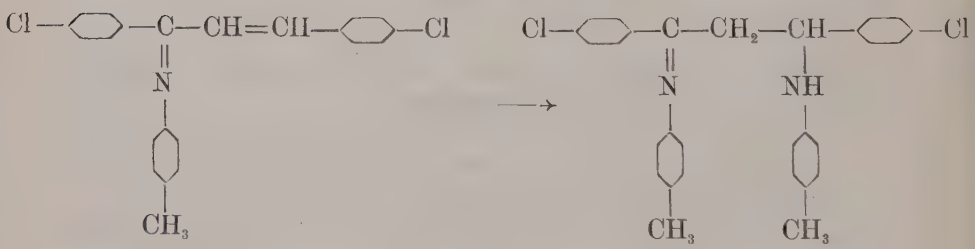
c) 0,5 g (Smp. 129—130°) wurden in 100 ccm Benzol gelöst und 7 Stdn. in einem Quarzkolben dem Licht der Quecksilber-Quarzlampe ausgesetzt. Die Lösung wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Smp.: 129—130°.

d) 1 g gelbes Imin, in 50 ccm Benzol gelöst, blieb 114 Stdn. unter Zusatz einer Messerspitze von salzsaurem Toluidin im Tageslicht stehen. Beim Aufarbeiten ergab sich reines gelbes Imin. Smp.: 130°.

e) 1 g Imin und 0,1 g Jod wurden in Benzol gelöst und 5 Tage lang dem Sonnenlichte ausgesetzt. Während dieser Zeit hatte sich ein brauner, halogenhaltiger Körper abgeschieden (0,2 g). Smp.: 162—165°. Nach dem Absaugen der filtrierten Benzollösung hinterblieb der Rest des gelben Imins unverändert.

f) Bei der Darstellung des gelben Imins aus 10 g Chlorid nach der Vorschrift von Ackermann blieb das Reaktionsgemisch 4—5 Monate stehen. Beim Aufarbeiten fand sich eine kaum merkliche Menge von gelbem Imin, während an weißem Imin ca. 1 g gewonnen wurde, was also eine nur wenig größere Ausbeute als bei kurz dauernden Versuchen bedeutet.

Addition von p-Toluidin an gelbes Tolylimin.



2 g Tolylimin werden mit 2 g Toluidin in 60 ccm Benzol gelöst und 2 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wird das Benzol im Vakuum abgesaugt, und der ölige Rückstand mit 100 ccm Petroläther (40—60°) angerieben. Es wird von eventuell ausgeschiedenem Toluidin und Imin abgegossen, und der Petroläther abgesaugt. Diese Behandlung wird wiederholt, und der nun verbleibende Rückstand sofort in siedendem Methylalkohol aufgenommen, aus dem er sehr schnell in glänzenden Blättchen kristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren ist der Körper rein. Smp.: 124,5—125,5°.

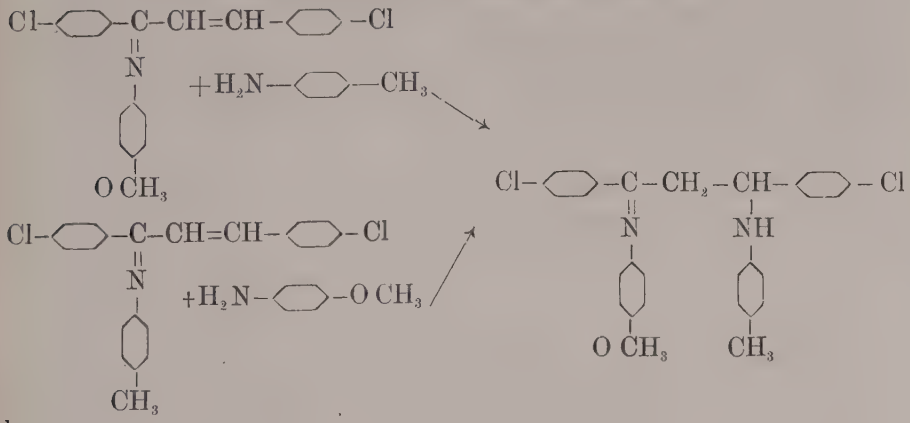
0,1149 g gaben 0,3104 CO_2 und 0,0556 H_2O
0,2074 g « 0,1282 Ag Cl
0,1806 g « 9,3 ccm N bei 10,5° und 754 mm Druck.

Berechnet für C_{29} H_{26} N_2 Cl_2:	Gefunden:
C 73,55	73,68
H 5,53	5,41
N 5,92	6,10
Cl 14,99	15,28

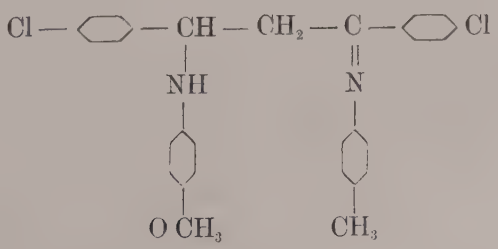
Verhalten des weißen Tolylimins gegen p-Toluidin.

Je 0,7 g beider Körper wurden mit 0,05 g salzsaurem Toluidin in 50 ccm Benzol 2 Stdn. gekocht. Nach dem Absaugen des Benzols wurde mit Petroläther angerieben und aus Methylalkohol genau wie oben umkristallisiert. Es wurde das Ausgangsmaterial (Smp. 143°) vollständig zurückgewonnen; eine Reaktion hatte also nicht stattgefunden. Auch bei Anwendung von mehr Toluidin, weniger Lösungsmittel und bei längerem Kochen bleibt das Resultat des Versuchs dasselbe.

Additionsprodukt von p-Toluidin an das gelbe p-Anisylimin des p-p'-Dichlorbenzalacetophenons.



bezw.



a) Aus dem gelben Anisyl-imin und p-Toluidin.

2 g Imin werden unter Zusatz von etwas salzsaurem Toluidin mit 2 g Toluidin in 30 ccm Benzol gelöst und 1 Std. gekocht. Das Benzol wird abgesaugt. Beim sofortigen Aufkochen des Rückstandes mit Methylalkohol kristallisiert die Base in schönen Blättchen, die nach zweimaligem Umkristallisieren rein sind. Ausbeute ca. 0,8 g. Smp.: 127—128°. Mischprobe mit dem Additionsprodukt von p-Toluidin: 110°; Mischprobe mit dem Additionsprodukt von Anisidin an das Anisyl-Imin: 112°.

0,1212 g gaben 0,1351 CO_2 und 0,0596 H_2O.
0,1400 g » 7,0 ccm N bei 14° u. 754 mm Druck.

Berechnet für: C_{29} H_{26} N_2 O Cl_2	Gefunden:
C 71,15	70,90
H 5,36	5,50
N 5,72	5,83

b) Aus dem gelben p-Tolyl-imin und p-Anisidin.

2 g Tolylimin wurden mit 2 g Anisidin in 30 ccm Benzollösung 1 Std. gekocht. Nach dem Absaugen des Benzols wurde der Rückstand sofort mit Methylalkohol aufgekocht. Beim Erkalten schied sich die Base in glänzenden Blättchen ab. Sie wurde dreimal aus Methylalkohol umkristallisiert. Smp.: 128°. Mischprobe: 128°. Die wie oben vorgenommenen Mischproben zeigten die Schmelzpunkte 116° bezw. 111°.

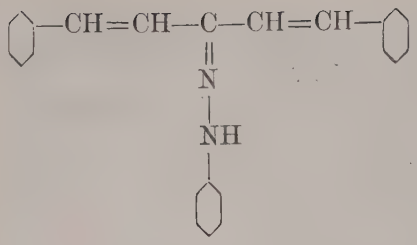
Zur Kenntnis der Pyrazolin-Umlagerung von Hydrazonen ungesättigter Ketone.

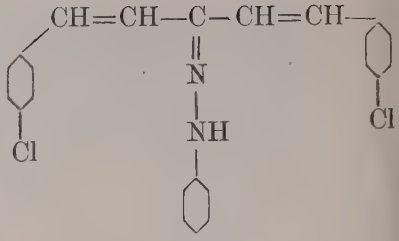
Theoretischer Teil.

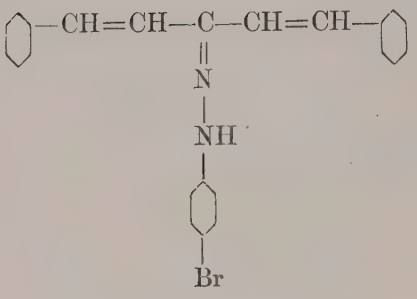
Straus und Muffat[1]) haben die Einwirkungsprodukte von Phenylhydrazinen auf ungesättigte Ketone vom Typus des Dibenzalacetons untersucht. Diese Körper haben auffallende optische Eigenschaften. Sie zeigen einmal in festem Zustand und in Lösung starke Fluorescenz; dann aber eine bisher in dieser Stärke noch nicht beobachtete Luminescenz bei der Belichtung mit Röntgenstrahlen. Versuche, den Einfluß verschiedener Substituenten auf die Stärke dieser merkwürdigen Erscheinung klar zu stellen, führten zu höchst überraschenden Resultaten. Es zeigte sich, dass Substituenten, die einzeln die Leuchtfähigkeit verstärken, die Erscheinung ganz zum Verschwinden bringen, wenn sie im Molekül vereinigt werden, statt ihre Wirkung zu summieren. Folgende Beispiele mögen dies erläutern:

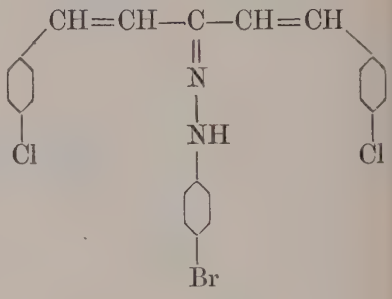
Die Leuchtfähigkeit eines Körpers, der in der Arbeit von Muffat als Phenylhydrazon des Dibenzalacetons angesprochen wurde (I), wird stark erhöht, einmal, wenn die zum Keton gehörigen Phenylkerne durch Chlor substituiert werden [Phenylhydrazon des p'-p-Dichlordibenzalacetons (II)], oder wenn Brom in den Phenylkern des Hydrazinrestes eingeführt wird (p-Bromphenylhydrazon des Dibenzalacetons (III)). Im p-Bromphenylhydrazon des p'-p-Dichlordibenzalacetons (IV) ist das Luminescenzvermögen verschwunden.

[1]) Muffat, Dissert. Strassburg 1910.

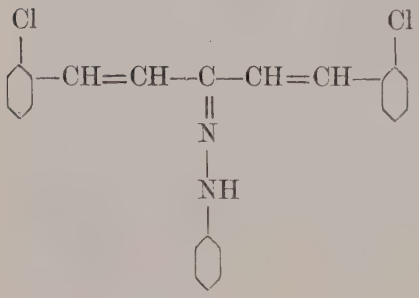
I. 

II. 

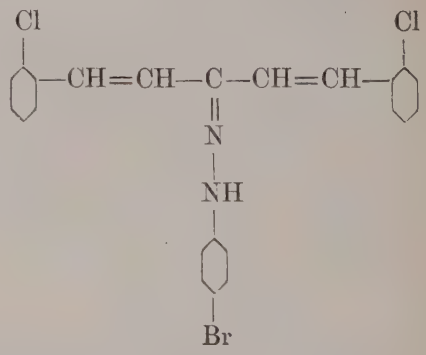
III. 

IV. 

Ähnliche Erscheinungen wurden bei den Derivaten des o-chlorierten Ketons beobachtet; auch hier leuchtet das p-Bromphenylhydrazon des chorierten Ketons nicht mehr:



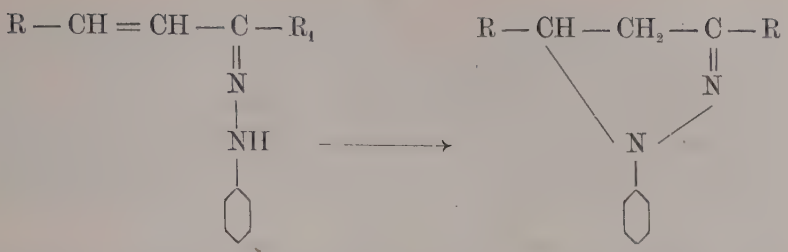
leuchtet stark



ohne Lumines-cenz.

Diese auffälligen Unregelmässigkeiten fanden vorerst keine Erklärung. Nun wurden vor einiger Zeit von Auwers[1]) Beobachtungen publiziert, wonach der bekannte Übergang von Hydrazonen α-β-ungesättigter Ketone in Pyrazoline

[1]) B. B. 42, 4411 [1910] und vorhergeh.

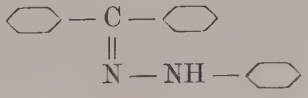


leichter erfolge, wie bisher angenommen wurde, so dass bei der Einwirkung von Hydrazinen auf diese ungesättigten Ketone die primär gebildeten Hydrazone im allgemeinen überhaupt nicht zu fassen sind, weil die Umlagerung zu schnell vor sich geht. Es hat sich herausgestellt, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung in weitgehendem Maße von Substitutionen im Molekül beeinflußt wird, und zwar in einer Weise, die sich vorerst jeder Voraussage entzieht.

Danach war es nicht ausgeschlossen, daß ein Teil der von Straus und Muffat untersuchten Körper den Hydrazontypus, ein andrer Teil den Pyrazolintypus repräsentiert. Damit fände die oben angeführte sprunghafte Änderung der optischen Eigenschaften eine natürliche Erklärung. Ich habe daher die Muffatschen Körper größtenteils neu dargestellt und auf ihre Konstitution hin untersucht.

Die für die Entscheidung zwischen Hydrazon- und Pyrazolinform in Betracht kommenden Methoden sind von Auwers[1]) angegeben. Es sind im wesentlichen drei:

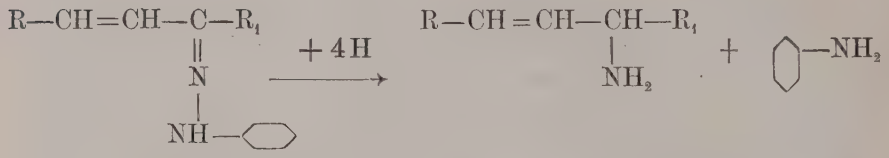
Knorr[2]) hat gezeigt, daß die farblose oder doch nur schwach gefärbte Lösung der Pyrazoline in konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz von wenig Eisenchlorid sofort intensiv dunkelblau wird. Hydrazone lösen sich dagegen [3]) mit gelber bis orangroter Färbung in Schwefelsäure, und Eisenchlorid bewirkt erst langsam eine Farbvertiefung, die indessen nicht so intensiv ist, wie bei den Pyrazolinen. Wenn nun diese Knorr'sche Reaktion auch geeignet ist, bei zwei vorliegenden Körpern Identität oder Verschiedenheit festzustellen, so ist sie nicht ganz einwandfrei, wenn es sich darum handelt, die Konstitution eines unbekannten Körpers durch die Art der Färbung direkt zu erkennen; um nur zwei Beispiele herauszugreifen: Das Hydrazon des Benzophenons



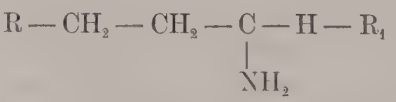
[1]) Loc. cit.
[2]) B. B. 26. 100 [1893].
[3]) Nach Auvers. B. B. 42, 4411 [1910].

löst sich in Schwefelsäure mit hellgrüner Färbung, und gibt auf Zusatz von Eisenchlorid einen intensiv blaugrünen Ton, obwohl in diesem Falle Pyrazolinbildung nicht möglich ist. Ferner sind die Färbungen des aus p-'p-Dichlordibenzalaceton und Phenylhydrazin erhaltenen Pyrazolins, dessen Konstitution durch andre Methoden einwandfrei festgestellt ist, so wenig intensiv, daß man den Körper eher als Hydrazon ansprechen möchte.

Einwandfrei dagegen ist eine zweite Methode, deren ich mich in allen Fällen bediente: Die Reduktion mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung. Dabei werden, wie schon Tafel[1]) beobachtete, Hydrazone gespalten in 2 Moleküle Amin, von denen das dem Hydrazinrest entstammende als einfaches, aromatisches Amin direkt zu isolieren ist.



Pyrazoline werden unter diesen Bedingungen nicht verändert. Im allgemeinen habe ich genau nach der von Auwers etwas modifizierten Methode von Tafel gearbeitet. Die Schwerlöslichkeit meiner Körper zwang mich mitunter, etwas abweichend zu verfahren; so wählte ich oft Essigester als Lösungsmittel an Stelle von Alkohol, oder ich steigerte die Temperatur bis zur Siedehitze. Die aromatischen Basen wurden meist durch Wasserdampfdestillation dem alkalischen Reaktionsgemisch entzogen, in einigen Fällen, z. B. als es sich um p-Phenylendiamin handelte, durch Ausäthern der Lösung gewonnen. Das andere, dem ungesättigten Ketonrest entsprechende Spaltstück, das nach obiger Gleichung etwa dem folgenden Typus angehören sollte:



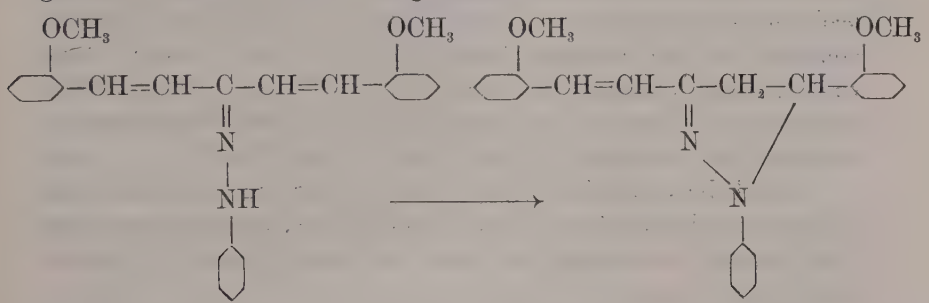
konnte dagegen nie rein erhalten werden; offenbar erleidet es tiefergreifende Zersetzungen. Die Produkte lösten sich nicht in verdünnten Säuren und waren unlöslich in Äther. Auf ihre nähere Untersuchung wurde verzichtet.

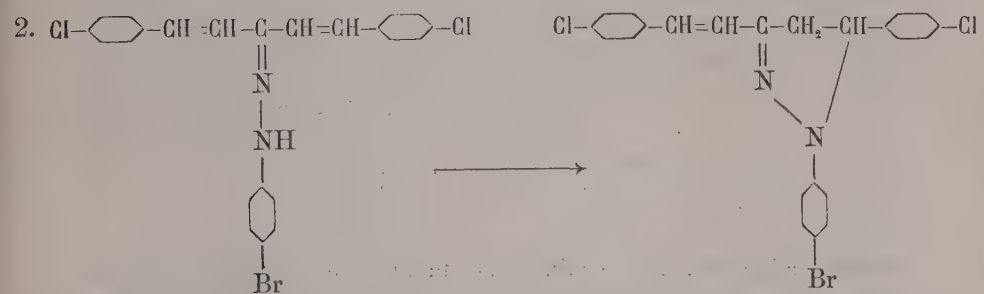
---

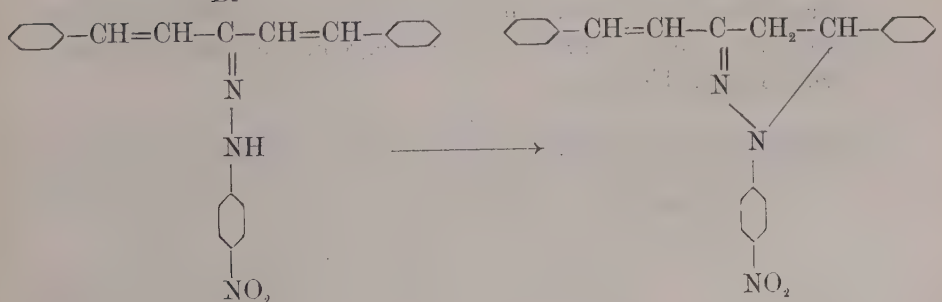
[1]) B. B. 22. 1854 [1889].

Als dritte Methode kann schließlich das Verhalten der Körper gegen kochenden Eisessig dienen. Pyrazoline werden dadurch nicht verändert; dagegen gehen die in der Hydrazonform vorliegenden Körper bei dieser Behandlung sekundär in die zugehörigen Pyrazoline über. Die Ergebnisse der Reduktion (Methode 2) wurden stets auch hiernach kontrolliert.

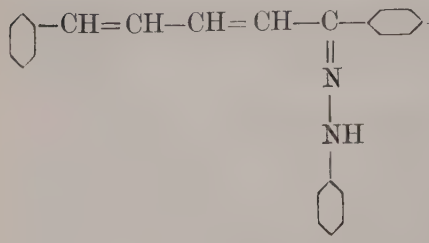
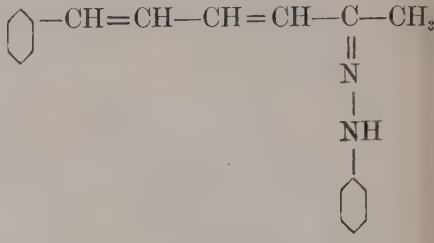
Die Untersuchung der von Straus und Muffat dargestellten Körper hat nun ergeben: Die Mehrzahl der als Hydrazone angesprochenen Körper sind Pyrazoline, und zwar alle, welche Fluorescenz und Luminescenz zeigen. Dagegen sind die nicht leuchtenden Körper in der Tat Hydrazone, so daß die vermutete Erklärung sich bestätigt hat. Gestützt wird dieses Ergebnis durch das Verhalten dieser Hydrazone gegen Eisessig; sie werden beim Kochen damit sämtlich verändert und in die zugehörigen Pyrazoline übergeführt. Es sind dies die folgenden:

1. 

2. 

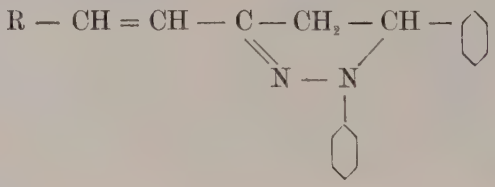
3. 

Dazu kommen noch die folgenden Hydrazone, deren Umlagerungsprodukte nicht mit Sicherheit aufgeklärt werden konnten:

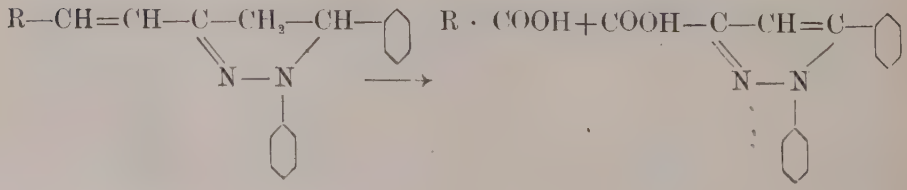
4.  u. 5. 

Diese neuen Pyrazoline zeigen, wie zu erwarten war, Fluorescenz und, mit einer einzigen, unten zu besprechenden Ausnahme, auch das zu erwartende Luminescenzvermögen, und zwar in einer Stärke, daß sie sich ohne weiteres der von Straus u. Muffat beobachteten Beeinflussung dieser Eigenschaft durch Substituenten einfügen. Es sei übrigens bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß der weitergehende Schluß, in dem Luminescenzvermögen ein einfaches Unterscheidungsmerkmal beider Verbindungstypen zu besitzen, sich in diesem Umfange nicht bestätigt hat.

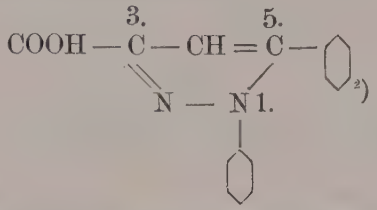
Ich habe es schließlich nicht für überflüssig gehalten, die nach den Auwers'schen Methoden erhaltenen Resultate, wenigstens in einem Falle durch den oxydativen Abbau zu kontrollieren. Pyrazoline vom Typus



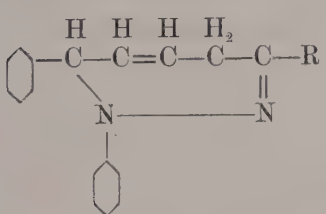
werden allgemein mit Kaliumpermanganat so abgebaut, daß der Pyrazolinkern zu Pyrazol oxydiert wird, die ungesättigte Seitenkette aber in eine Karboxylgruppe übergeht, während die Phenylkerne erhalten bleiben.



Ich wählte dazu das Pyrazolin aus Dibenzalaceton. Dasselbe wurde mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung[1]) eingedampft; im Rückstand fand sich beim Aufarbeiten Benzoësäure, die mit Dampf abdestilliert wurde, und die nach seiner Konstitution erwartete 1,5-Diphenyl-pyrazol-3-Karbonsäure:

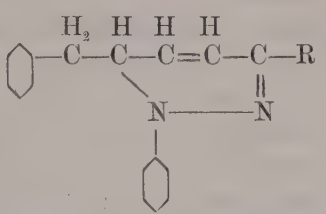


Dagegen ist es mir auch nach dieser Methode nicht geglückt, die Konstitution der Körper aufzuklären, die bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die ungesättigten Ketone aus Zimtaldehyd, d. h. Cinnamylidenacetophenon und Dicinnamilidenaceton entstehen. Auwers hat bereits das aus Cinnamylidenacetophenon entstehende Produkt dargestellt, die Frage nach seiner Konstitution aber offen gelassen. Es spaltet bei der Reduktion kein Anilin ab, wird beim Kochen mit Eisessig nicht verändert, ist also sicher kein Hydrazon. Das gleiche konnte ich für das aus Dicinnamylidenaceton entstehende Einwirkungsprodukt feststellen. Beide Körper fluorescieren, zeigen starke Luminescenz und gleichen in ihren äußern Eigenschaften so sehr den andern Pyrazolinen, daß man geneigt sein sollte, sie der gleichen Klasse zuzuteilen. Tatsächlich bietet aber die längere Doppelbindungskette dieser Körper die Möglichkeit, daß die Addition der NH—C_6H_5-Gruppe auch in anderer Weise erfolgen könnte, wodurch folgende Körper gegeben wären:



Addition in 1,4 Stellung.

und



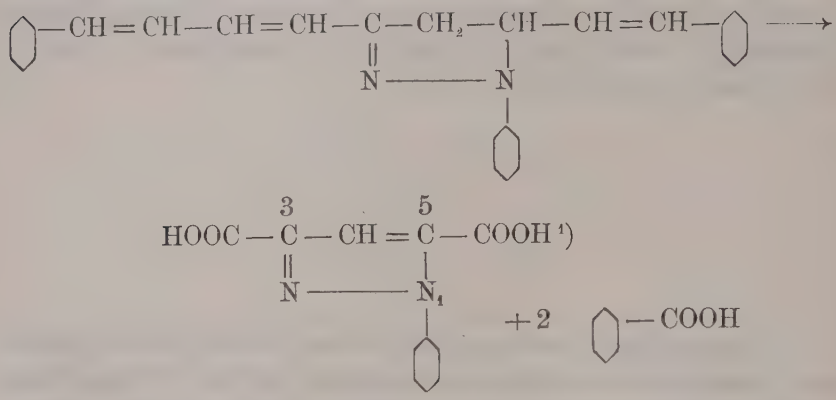
Addition in 3,4 Stellung.

Ich habe versucht, die Frage am Einwirkungsprodukt von Dicinnamylidenaceton und Phenylhydrazin zu entscheiden. Ist es ein Pyrazolin, so ist kein Grund einzusehen, weshalb es nicht,

[1]) Vergl. Bauer, B. B. 44. 2697 [1911].

[2]) Diese Säure ist bekannt. Vergl. Cohn, Pyrazolderivate S. 84, wo weitere Litt. angegeben.

analog dem Derivat des Dibenzalacetons, bei der Oxydation eine Pyrazoldikarbonsäure liefern sollte:



Trotz wiederholter Versuche gelang mir das nicht; es konnte nur Benzoësäure isoliert werden, so daß angenommen werden muß, daß in diesem Körper ein anderes Ringsystem vorliegt, das allerdings ähnliche optische Eigenschaften zeigt.

Eine Übersicht über die erhaltenen Resultate, zunächst in konstitutioneller Hinsicht, gibt die Tabelle am Ende dieses Teiles. Die unterstrichenen, ebenfalls von Straus und Muffat dargestellten Körper sind von mir nicht eigens untersucht; ihre Ähnlichkeit mit andern Vertretern dieser Gruppe lassen aber keinen Zweifel, daß die angenommene Konstitution richtig ist; der Tabelle sind dann ferner noch, um die Übersicht zu vervollständigen, einige der von Auwers erhaltenen Resultate beigefügt.

Auch meine Erfahrungen hinsichtlich des Einflusses von Substituenten auf die Umlagerung zeigen die gleiche, schwer zu deutende Unregelmäßigkeit; zum Teil bewegen sie sich in gleicher Richtung wie die Beobachtungen von Auwers, teilweise bilden sie Ergänzungen. Die Umlagerung wird erschwert: einmal durch die Einführung der Methoxylgruppe, in die Kerne des Ketons, mit Ausnahme der para-ständigen Methoxylgruppe (Nr. 6 der Tabelle); ferner, übereinstimmend mit den Angaben von Auwers, durch die Einführung der Nitrogruppe in den Hydrazinrest (Tabelle Nr. 12). Brom an Stelle der Nitrogruppe ermöglicht das Fassen der Hydrazone nur dann, wenn bereits die Phenyle des Ketons durch Halogen substituiert sind. Weder Brom-Substitution des Hydrazin-

[1]) Vergl. Balbiano, B. B. 23, 1449 [1890], wo diese Säure beschrieben ist. Sie entsteht durch Oxydation des entsprechenden Phenyldimethylpyrazols mit Permanganat.

restes, noch Halogensubstitution des Ketons ergeben allein eine Erschwerung der Umlagerung.

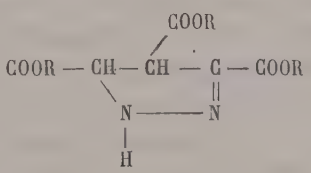
Was nun schließlich den Zusammenhang des Luminescenzvermögens mit der Konstitution anbelangt, so ergeben sich interessante Regelmäßigkeiten, wenn meine Resultate mit dem von Muffat beigebrachten Tatsachenmaterial kombiniert werden. Wie schon oben erwähnt ist, kommt Luminescenzvermögen nur den Derivaten zu, welche die Konstitution eines Pyrazolins besitzen. Die von Muffat beobachteten, damals nicht zu deutenden Unregelmäßigkeiten finden ihre Erklärung darin, daß die aus der Reihe fallenden Körper Hydrazone sind. Diese Röntgenluminescenz ist aber keine allgemeine Eigenschaft des Pyrazolinringes, sondern sie tritt nur innerhalb ganz bestimmter, und zwar sehr eng gezogener Grenzen bei seinen Derivaten auf.

Bereits die von Auwers[1]) dargestellten Abkömmlinge des Zimtaldehyds und Benzalacetons leuchten, wie ich mich überzeugte, nicht mehr, ebensowenig das Pyrazolin aus Phenyl-vinylketon. Vergleicht man deren Formeln mit denen der stark leuchtenden Pyrazoline, so ergibt sich ohne weiteres der Schluß, daß Luminescenz auftritt, wenn in R und R_1 ungesättigte Radikale als Substituenten sitzen. Diese müssen durchaus nicht Phenyle sein, wie aus dem Derivat des Ketopentadiënesters sich ergibt. Darauf sei noch besonders hingewiesen.[2]) Die folgende Tabelle mag dies erläutern:

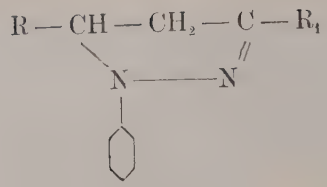
---

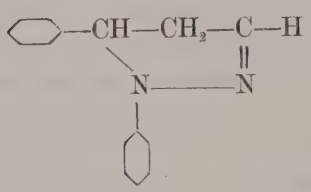
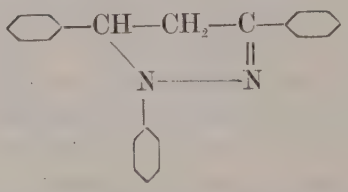
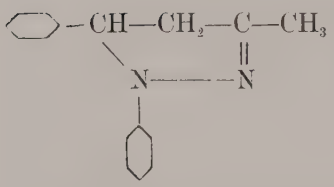
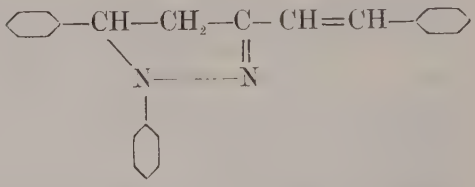
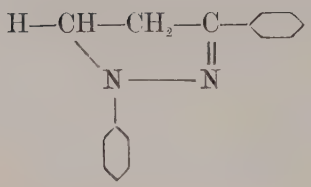
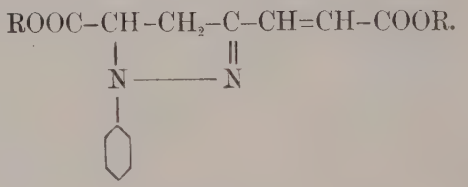
[1]) B. B. 41, 4230 [1909].

[2]) Auch der aus Fumarsäureester und Diazoessigester dargestellte 3, 4, 5-Pyrazolintrikarbonsäureester



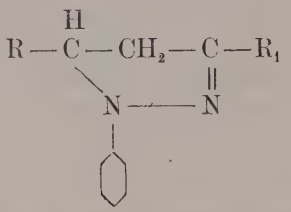
leuchtet nicht, so daß, unter der Voraussetzung, daß hier wirklich ein Pyrazolinderivat vorliegt (vergl.: Bülow BB. 44, 3710 [1911] u. Buchner B. B. 45, 117) der Schluß dahin erweitert werden muß, daß auch in 1-Stellung Wasserstoff das Luminescenzvermögen vernichtet.



A. Pyrazoline ohne Luminescenzvermögen	B. Leuchtende Pyrazoline
	
	
	

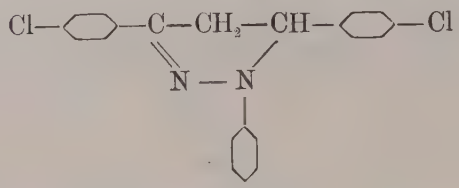
Was nun innerhalb dieses leuchtenden Typus den Einfluß von Substituenten anbelangt, so wurde die von Muffat bereits festgestellte, stark luminescenzsteigernde Wirkung der Halogene in o- und p-Stellung bestätigt durch das Verhalten des neu dargestellten Pyrazolins aus p-Clordibenzalaceton und p-Bromphenylhydrazin (Nr. 10. Tabelle), das sich mit dieser Eigenschaft an die Spitze der dargestellten Körper stellt. Dagegen kommt neu hinzu, daß die Nitrogruppe in p-Stellung des Hydrazinrestes nicht die Fluorescenz, wohl aber die Röntgenluminescenz völlig vernichtet; denn auch das von mir dargestellte, unzweifelhafte Pyrazolin leuchtet nicht. Es kann also durch Substituenten das Luminescenzvermögen in außerordentlich weiten Grenzen beeinflußt werden.

In viel weniger engen Grenzen ist dagegen das Fluorescenzvermögen dieser Körper eingeschlossen; denn diese nicht mehr luminescierenden Pyrazoline zeigen noch ausgesprochene und starke, blaue bis grüne Fluorescenz. Das Fehlen dieser Eigenschaft bei einfachen Pyrazolinderivaten scheint den Schluß zu erlauben, daß für Fluorescenz Phenylsubstitution in Stellung 1 Bedingung ist, diese Eigenschaft also nur Abkömmlingen des 1-Phenyl-pyrazolins zukommt:



Experimenteller Teil.

1-Phenyl-3,5-p-p'-Dichlorphenyl-pyrazolin.



Der Körper wurde dargestellt nach den Angaben von Straus[1]) und Ackermann, die ihn als Hydrazon auffaßten. Bei der näheren Untersuchung erwies er sich jedoch als ein Pyrazolinderivat.[2]) Seine hellgrüne Lösung in Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelgrün. Smp.: 149°.

Reduktion mit Natriumamalgam.

1 g wurde in 10 g absolutem Alkohol und 2 g Eisessig warm gelöst und bei ca. 40—45° unter beständigem Umschütteln mit 20 g 4%igem Natriumamalgam versetzt. Während der Reduktion kristallisierte ein kleiner Teil des gelösten Körpers wieder aus. Desungeachtet wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Dampf destilliert. Das Destillat gab mit Chlorkalk keine Reaktion. Der abfiltrierte Rückstand zeigte die unveränderte Schwefelsäurereaktion Smp.: 148°; Mischprobe: 149°. Ebensowenig wurde das Pyrazolin beim Stehen mit Zinnchlorür-Salzsäure verändert. Es wurde bei einem Versuch quantitativ wiedergewonnen. (Smp.: 149°; Mischprobe: 149°).

Kochen mit Eisessig.

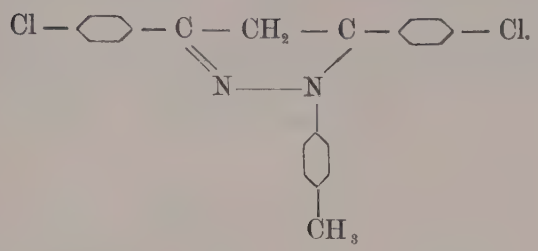
2 gr. (Smp. 148°) wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und $^3/_4$ Stunde gekocht. Beim Erkalten schied sich das Pyrazolin quantitativ in gelben, dem Aussehen nach unveränderten Kristallen wieder aus. Smp.: 147°—149°; Mischprobe: 147—148°.

---

[1]) BB 42, 1813 [1909].

[2]) Diese Konstitution ist schon von Auwers vermutet worden. Vergl. B. B. 42, 4115.

1-Tolyl-3,5-p-p'-Dichlorphenyl-pyrazolin.



Der Körper wurde nach den Angaben von Ackermann[1]) dargestellt. Smp.: 156°. Mischprobe mit einem von Ackermann überlassenen Präparat: 156°. In Schwefelsäure löst er sich leicht mit hellgrüner Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in ein schmutziges Grün übergeht.

Reduktion mit Natriumamalgam.

0,8 g wurden in 10 ccm Alkohol und 4 ccm Eisessig gelöst und bei 50° mit 30 g Natriumamalgam behandelt. Dabei färbte sich das Pyrazolin dunkelgrün. Allgemein zeigten die aus dem Reduktionsgemisch isolierten Pyrazoline nach dem Trocknen eine schmutzig grüne Färbung. Die Lösung wurde alkalisch mit Dampf destilliert, das Destillat angesäuert und stark eingedampft. Die stark konzentrierte Lösung gab keine Isonitrilreaktion und mit salpetriger Säure und β-Naphtol keine Färbung. Der abfiltrierte Rückstand der Destillation zeigte die obige Farbreaktion und den unveränderten Smp.: 154—155°. Mischprobe: 155°.

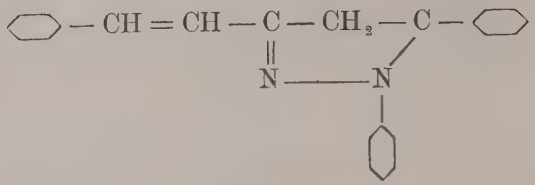
Kochen mit Eisessig.

1,1 g wurden in 15 ccm Eisessig 1 Stunde lang gekocht. Nach dem Erkalten kristallisierte aus der Lösung ein gelblich-weißer Körper (1,1 g), der abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen wurde. Er zeigte die unveränderte Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure. Smp.: 154—155°: Mischprobe: 155°. Eine Veränderung ist durch das Kochen mit Eisessig also nicht erfolgt. Das Pyrazolin ist jedoch sehr empfindlich; denn mitunter wurde bei der Einwirkung von kochendem Eisessig teilweise Zersetzung beobachtet.

---

[1]) Ackermann, Privatmitteilung und Dissertation Bern. 1912.

1-Phenyl-3-phenovinyl-5-phenyl-pyrazolin.



Das nach Minunni, Gazetta chimica, 29. II, 398, dargestellte Produkt hat den Schmelzpunkt 147—148°; es löst sich in Schwefelsäure schwer, wobei die einzelnen Kristalle sofort gelb werden. Auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid wird die goldgelbe Lösung grün, schließlich blau.

Reduktion mit Natriumamalgam.

2 g wurden in 20 ccm Alkohol und 4 ccm Eisessig gelöst und langsam in gelinder Wärme mit 40 g Amalgam versetzt. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde alkalisch mit Dampf destilliert. Das Destillat gab mit Chlorkalk keine Reaktion. Der Rückstand wurde abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Smp.: 144—146°. Mischprobe: 145°. Die Farbreaktion war unverändert.

Kochen mit Eisessig.

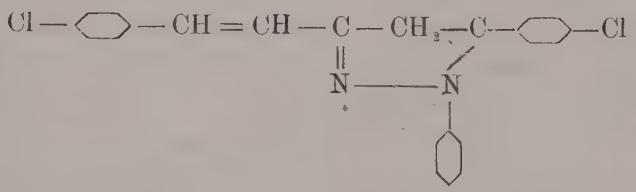
2,5 g wurden mit 30 ccm Eisessig 1 Stunde gekocht. Es trat sofort Lösung ein unter Farbvertiefung. Nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel im Vakuum über Kali verdunstet. Es hinterblieb eine gelbe, feste Masse, die an der Oberfläche bald eine grünliche Färbung annahm. Beim Verreiben auf Ton wurden die Kristalle schön gelb. Smp.: 140—142°. Mischprobe: 144—146°.

Oxydation des Pyrazolins.

2 g wurden mit 8 g Kaliumpermanganat in 2%iger, wässeriger Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser ausgezogen, sauer mit Dampf destilliert und das Destillat ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb eine feste Masse, die sich als Benzoësäure erwies. Smp.: 119°. Mischprobe: 120°. Aus dem Destillationsrückstand wurde durch Ausäthern die 1,5-Diphenyl-

pyrazol-3-karbonsäure gewonnen, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Smp. 183° zeigte. Hiermit ist die Konstitution der Verbindung auch durch oxydativen Abbau sichergestellt. Der Schmelzpunkt der in glänzenden Nadeln kristallisierenden Säure ist in der Litteratur (vergl. Cohn, Pyrazolderivate, pag. 84, wo nähere Lit.-Angaben) mit 185° angegeben.

1-Phenyl-3-p-Chlor-phenovinyl-5-p-Chlorphenyl-pyrazolin.



Es empfiehlt sich, bei der Darstellung des Körpers nach Muffat[1]) das Phenylhydrazin erst nach völligem Lösen des Ketons zuzusetzen, da das Pyrazolin sofort, schon in der Hitze auszukristallisieren beginnt.

Reduktion mit Natriumamalgam.

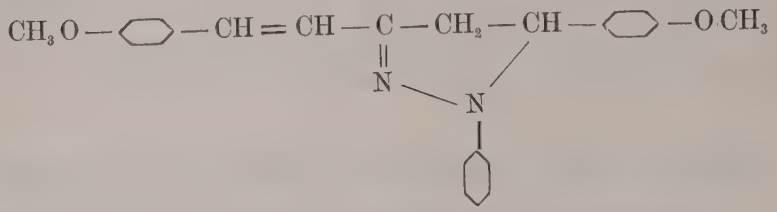
3 g wurden in 80 ccm Alkohol und 8 ccm Eisessig gelöst und in der üblichen Weise mit 40 g Natriumamalgam versetzt. (Temperatur: 60°.) Ein Teil der Substanz war, trotz der größeren Alkoholmenge und der höher gehaltenen Temperatur, noch ungelöst. Nach der Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung wurde das angesäuerte Destillat zur Entfernung des Alkohols teilweise eingedampft und mit Chlorkalk auf Anilin geprüft. Solches war nicht nachzuweisen. Der gelbliche Rückstand wurde vom Quecksilber abgegossen, filtriert und zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Toluolbad getrocknet. Smp.: 207 bis 208°. Der Körper war also unverändert. Mischprobe: 209°.

Kochen mit Eisessig.

1 g wurde in 40 ccm Eisessig 1 Stunde gekocht. Beim Erkalten kristallisierte unverändertes Pyrazolin in hellgelben Nadeln, die nach dem Waschen mit Eisessig und Alkohol fast rein waren. (0,8 g.) Smp.: 207°. Mischprobe: 211°—212°.

[1]) Muffat, Dissert. Strbg. 1910, pag. 54.

1-Phenyl-3,-p-methoxy-phenovinyl-5-anisyl-pyrazolin.



Vergl. Muffat, Dissert. pag. 53. Vorteilhafter ist für die Darstellung das folgende Verfahren:

2 g Keton werden mit 2 g Phenylhydrazin in 15—20 ccm Eisessig ohne Zusatz eines andern Lösungsmittels 5 Minuten lang auf dem Wasserbad erwärmt. Schon in der Hitze scheidet sich das Pyrazolin ab. Nach eintägigem Stehen wird abfiltriert und mit Alkohol nachgewaschen. Die Kristalle stellen feine, gelbe Nadeln dar, die grünlich fluorescieren. Smp.: 157—158°.

Reduktion mit Natriumamalgam.

2 g wurden bei 60—80° in 30 ccm Alkohol und 5 ccm Eisessig gelöst, mit 40 g Natriumamalgam in kleinen Portionen versetzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Kristallbrei, der durch Abgießen vom Quecksilber getrennt und dann abfiltriert wurde. Der Rückstand wurde mit viel Wasser ausgewaschen. Gewicht: 2 g. Smp.: 155—156°. Mischprobe: 155°. Das Filtrat wurde alkalisch mit Dampf destilliert und in der üblichen Weise die Abwesenheit von Anilin festgestellt.

Kochen mit Eisessig.

1,5 g wurden in 12 ccm Eisessig 1 Stunde gekocht. Beim Erkalten kristallisierte der Körper in schönen, gelbgrünen, länglichen Blättchen oder Nadeln wieder aus. Gewicht: 1,5 g ca. Smp.: 153—154°. Mischprobe: 156,5°. Die häufig beobachtete Schmelzpunktsdepression beruht auf geringer Zersetzung, die in einigen Fällen, wie z. B. beim 1-Tolyl-3,5, Dichlorphenylpyrazolin, recht beträchtlich werden und die Bildung von Schmieren verursachen kann.

Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf Dicinnamylidenaceton.

In der Litteratur[1]) ist als Hydrazon dieses Ketons ein Körper vom Smp. 155° beschrieben. Bei der Darstellung nach den dortigen Angaben wurde aber stets ein bei 142° schmelzender Körper erhalten, der auch bei folgendem, etwas abgeändertem Verfahren entstand:

6 g Keton wurden mit 20 ccm Eisessig und 2,4 g Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 15 Minuten wurden 30 ccm Alkohol hinzugefügt, und die Lösung noch 20—30 Minuten lang erwärmt. Unterdessen hatte sich oft schon ein Teil des Reaktionsproduktes ausgeschieden. Nach dem völligen Erkalten wurden die glänzenden, orangegelben Nadeln abfiltriert und aus Alkohol und Essigester umkristallisiert. Smp.: 142°. Der Körper löst sich leicht in Schwefelsäure mit orangroter Farbe. Diese Lösung wird schon nach 10 Sekunden auch ohne Zusatz von Eisenchlorid blau. Mit Eisenchlorid ist der Farbenumschlag derselbe.

0,1046 g gaben 0,3308 CO_2 und 0,0609 H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{24}N_2$:	Gefunden:
C = 86,17	86,25
H = 6,38	6,51

Reduktion mit Amalgam.

2 g wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze langsam mit 50 g Amalgam versetzt. Beim Versetzen mit Alkali bildeten sich braune Schmieren. Bei der folgenden Dampfdestillation wurde ein klares Filtrat erhalten, das mit Chlorkalk keine Reaktion gab. Die Substanz ist also durch das Amalgam nicht reduziert worden.

Kochen mit Eisessig.

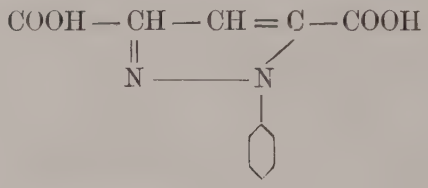
1 g wurde 1 Stunde in 20 ccm Eisessig gekocht. Aus der erkalteten Lösung kristallisierten nach einigem Stehen 0,8 g des Körpers unverändert und fast rein wieder aus. Smp.: 139—140°. Mischprobe: 139—140°.

---

[1]) Diehl und Einhorn B. B. 18. 2325.

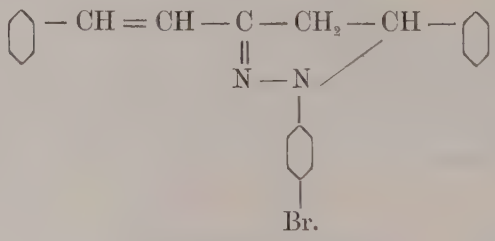
Oxydation des Körpers.

4 g wurden mit 24,5 g Kaliumpermanganat in 2%iger Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser ausgezogen, und das Filtrat sauer mit Dampf destilliert. Durch Ausäthern wurden dem Destillat 1,5 g Benzoësäure entzogen. Smp.: 118—120°. Mischprobe: 119°. Aus dem Destillationsrückstand ließ sich durch Ausäthern keine Verbindung gewinnen. Danach scheint dieser Körper kein Pyrazolinderivat zu sein, sondern er dürfte wohl ein andres Ringsystem enthalten, das leichter von Kaliumpermanganat angegriffen wird. Die zu erwartende Karbonsäure wäre die 1-Phenyl-pyrazol-3,5-Dikarbonsäure.



Sie ist als ein in Wasser schwer löslicher und daraus umkristallisierbarer Körper von Smp. 266° beschrieben, der durch Oxydation des entsprechenden 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazols erhalten wurde.[1])

1-p-Bromphenyl-3-phenovinyl-5-phenyl-pyrazolin.



Zur Darstellung vergl. Muffat, Dissert. pag. 56.

Der Körper löst sich in Schwefelsäure schwer mit schmutzig grüner Farbe; auf Zusatz von Eisenchlorid wird die Lösung intensiv grün.

---

[1]) Balbiano B. B. 23, 1449 [1890].

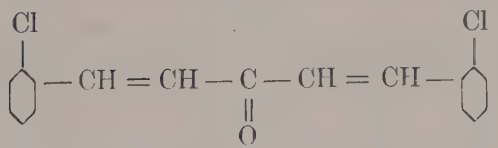
Reduktion mit Natriumamalgam.

2 g wurden in 75 ccm Alkohol bei 80° unter Schütteln und sehr langsam (25 Minuten) mit 60 g Amalgam und 4 ccm Eisessig versetzt. Die Substanz war nur zum Teil gelöst; die Lösung fluorescierte stark von Anfang an. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde alkalisch gemacht und mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde stark salzsauer gemacht und zur Trockne verdampft. Es hinterblieb eine Spur fester Substanz; sie wurde in Wasser aufgenommen und nach Zugabe von Alkali ausgeäthert, erwies sich jedoch durch die charakteristische Schwefelsäure-Reaktion als eine Spur mitgerissenes Pyrazolin. Der Rückstand der Dampfdestillation wurde vom Quecksilber getrennt und abfiltriert. Ausbeute ca. 2 g. Smp.: 166°. Mischprobe: 168°.

Kochen mit Eisessig.

0,5 g wurden mit 7 ccm Eisessig gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung kristallisierten 0,45 g unverändert sofort aus, ein weiterer Teil beim Stehen der Mutterlauge. Smp.: 174°. Mischprobe: 173—174°.

o,o'-Dichlordibenzalaceton.

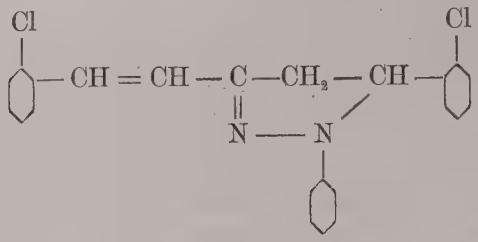


Vergl. Muffat, Dissert. pag. 64.

Statt der dort gegebenen Vorschrift bewährt sich besser die folgende, die direkt ein kristallisiertes Produkt liefert und die Behandlung mit Anhydrid erspart:

5 g frisch destillierter o-Chlorbenzaldehyd werden mit 1 g Aceton in 60 ccm Alkohol unter Zusatz von 3 ccm 5%igem Natriummethylat ¼ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt. Schon in der Hitze fällt das Keton aus. Es wird aus wenig Methylalkohol umkristallisiert. Ausbeute ca. 2,5 g. Smp.: 125°.

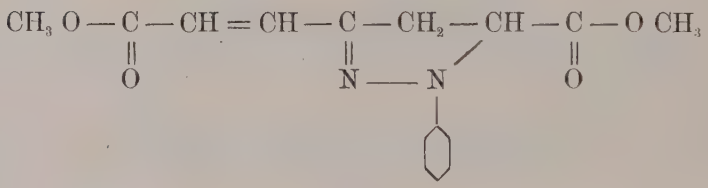
1-Phenyl-3-o-Chlorphenovinyl-5-o-Chlorphenyl-pyrazolin.



Zur Darstellung vergl. Muffat, Dissert. pag. 64.

Das Pyrazolin löst sich mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz in organischen Lösungsmitteln. Die gelbgrüne Lösung in Schwefelsäure wird mit Eisenchlorid dunkel. Beim Kochen mit Eisessig wird es nicht verändert; sowohl Schmelzpunkt, als auch Schwefelsäure-Farbreaktion und Fluorescenz sind gleich geblieben.

1-Phenyl-3-carbomethoxy-vinyl-pyrazolin-5-carbonsäure-methylester.

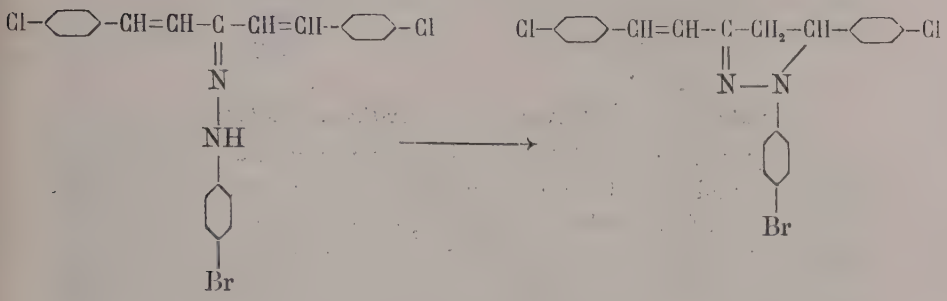


Das Präparat war von C. Muffat dargestellt (vergl. Dissert. pag. 47) und zeigte den unveränderten Schmelzpunkt. Die rotgelbe Lösung in Schwefelsäure wurde mit Eisenchlorid dunkelblau.

Kochen mit Eisessig.

0,4 g wurden in 5,5 ccm Eisessig 1 Stunde gekocht. Die beim Abkühlen sich ausscheidenden gelben Blättchen zeigten die ursprüngliche grüne Fluorescenz fest und in Lösung. Die Ausbeute ist quantitativ. Smp.: 152—153°. Mischprobe: 152—153°. Auf die Reduktion mit Amalgam wurde, wie im vorigen Falle, verzichtet.

p-Bromphenylhydrazon des p-p'-Dichlordibenzalacetons und seine Umwandlung in 1-p-Bromphenyl-3-p-Chlorphenovinyl-5-p-Chlorphenylpyrazolin.



Der nach Muffat, Dissert. pag. 58 dargestellte Körper löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe, die mit Eisenchlorid zunächst grün, dann schnell braun wird.

Reduktion mit Natriumamalgam.

2 g wurden in 50 ccm Alkohol und 2 ccm Eisessig bei 50—60° mit 60 g Natriumamalgam versetzt. Die Lösung, die zunächst keine Fluorescenz zeigte, fing an, grünlich zu fluorescieren. Sie wurde alkalisch mit Dampf destilliert; im Kolben blieb eine fast klare Lösung zurück. Das Filtrat wurde angesäuert und zur Trockne verdampft. Der beträchtliche Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der mit Natriumsulfat getrocknete Äther hinterließ beim Verdampfen ein Öl, das beim Stehen zu einer gelben Masse erstarrte, die durch Abpressen auf Thon rein weiß wurde. Smp.: 62,5°. Mischprobe mit einem Präparat von p-Bromanilin (Smp. 61°): 61°. Das so gewonnene Spaltstück ist dadurch als p-Bromanilin identifiziert.

Kochen mit Eisessig.

0,8 g wurden in 10 ccm Eisessig 1 Stunde gekocht. Der beim Erkalten auskristallisierende Körper zeigte, im Gegensatz zum Ausgangsmaterial, in Lösung grüne Fluorescenz. In festem Zustand erscheinen die gelben Kristalle infolge dieser starken Fluorescenz grünlich. Aus Alkohol kristallisiert der Körper in glänzenden Nadeln. Smp.: 173—174°. Er löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe, die mit Eisenchlorid tief grün wird.

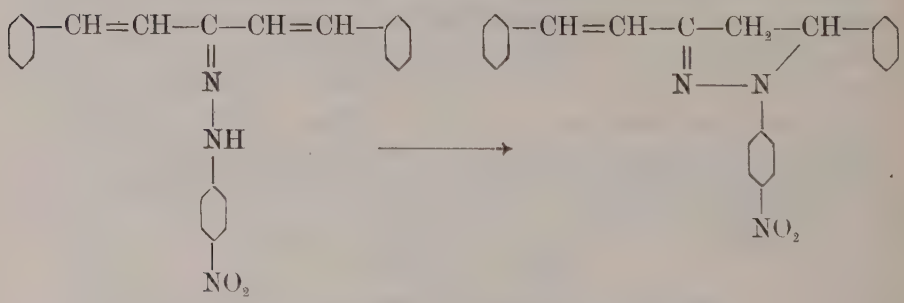
0,1123 g gaben 0,2414 CO_2 und 0,0380 H_2O.
0,1780 g „ 9,1 ccm N bei 13° und 753 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,48	58,62
H = 3,60	3,79
N = 5,93	5,68

Reduktion des Pyrazolins mit Natriumamalgam.

0,9 g wurden in 30 ccm Essigester und 20 ccm Eisessig heiß gelöst und bei 60° langsam mit 20 g Natriumamalgam versetzt. Es wurde vom Quecksilber abgegossen, mit salzsäurehaltigem Wasser gefällt und solange ausgeäthert, bis der Äther keine Fluorescenz mehr zeigte. Wie ein speziell darauf gerichteter Versuch ergab, würde von eventuell entstandenem p-Bromanilin unter diesen Versuchsbedingungen nur sehr wenig vom Äther aufgenommen worden sein. Die ätherische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und dann abgesaugt. Es hinterblieb dabei das Ausgangsmaterial nahezu quantitativ. Smp.: 168—170°. Mischprobe: 171—172°. Die wässerige, ausgeätherte Flüssigkeit wurde alkalisch ausgeäthert; dieser Ätherauszug hinterließ beim Verdampfen keinen Rückstand. p-Bromanilin war also nicht enstanden.

p-Nitrophenylhydrazon des Dibenzalacetons und seine Überführung in das 1-p-Nitrophenyl-3-phenovinyl-5-Phenyl-pyrazolin.



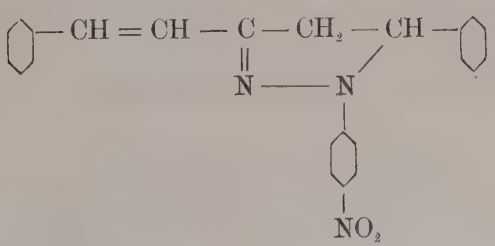
Darstellung nach Muffat, Dissertation pag. 57.

Reduktion mit Amalgam.

1,7 g wurden in 20 ccm Essigester und 10 ccm Eisessig gelöst und mit 60 g Natriumamalgam bei zirka 40—50° langsam reduziert. Bei Verwendung von Essigester als Lösungsmittel an

Stelle von Alkohol erfolgt die Reduktion leichter, da so alle Substanz gelöst ist. Während der Reduktion (Dauer $1^1/_2$ Stunden) schied sich Natriumacetat ab, das durch Zusatz von etwas Alkohol und Wasser wieder in Lösung gebracht wurde. Die Lösung wurde nach Zusatz von etwas starker Salzsäure zunächst mehrmals sauer, dann alkalisch ausgeäthert. Der über Kali getrocknete Äther hinterließ als Rückstand ein braunes Öl, das durch Impfen mit einer Spur p-Phenylendiamin erstarrte. Es gab mit Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff die grünblaue Färbung von Lauthschem Violett. Ausbeute: 0,5 g. Der Schmelzpunkt des etwas schmierigen Rückstandes wurde nicht bestimmt. Da bei dem Versuch, das Diamin durch Wasserdampfdestillation zu reinigen, infolge von Zersetzung während der Aufarbeitung kristallisierte Produkte nicht mehr erhalten werden konnten, wurde es bei einem neuen Versuch durch sein Diacetat identifiziert. Zur Acetylierung wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Smp.: 280—286°. Mischprobe mit einem eigens hergestellten Produkt: 280—284°. In dem von Muffat dargestellten Körper liegt also tatsächlich ein echtes Hydrazon vor.

Überführung in 1-p-Nitrophenyl-3-phenovinyl-5-Phenyl-pyrazolin.

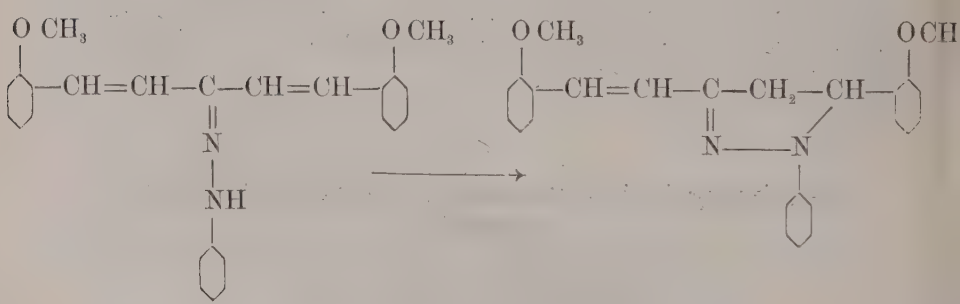


1 g des Hydrazons wurde mit 20 ccm Eisessig 1 Stunde lang gekocht. Beim Abkühlen erstarrte die Masse zu einem Brei gelbroter Kristalle, die sich aus Essigester leicht umkristallisieren lassen. Smp.: 204—205°. Mischprobe mit Hydrazon: 161°. Während die rotgelbe Lösung des Hydrazons in Schwefelsäure durch Eisenchlorid kaum verändert wird, löst sich das Pyrazolin in Schwefelsäure rotviolett, und Eisenchlorid verändert diese Farbe kaum. Ferner zeigt das Pyrazolin stark grüne Fluorescenz.

0,1520 g gaben 0,4152 CO_2 und 0,0720 H_2O
0,1551 g » 14,6 ccm N_1 bei 13° und 759 mm Druck.

Berechnet für: $C_{23}H_{19}O_2N_3$	Gefunden:
C = 74,77	74,51
H = 5,19	5,30
N = 11,38	11,11

Phenylhydrazon des o-Dimethoxydibenzalacetons und seine Überführung in 1-Phenyl-3-o-methoxyphenovinyl-5-o-methoxyphenyl-pyrazolin.

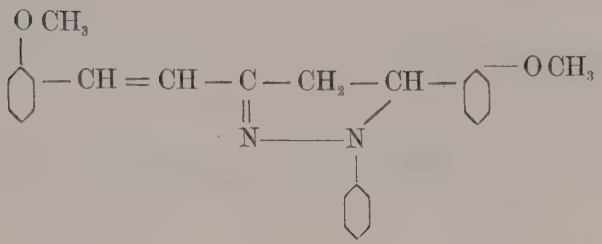


Darstellung nach Muffat, Dissert. pag. 52.

Reduktion mit Natriumamalgam.

3,4 g des Körpers wurden in 50 ccm Essigester gelöst und nach Zugabe von 10 ccm Eisessig und 40 ccm Alkohol sehr vorsichtig bei einer Temperatur von höchstens 40° innerhalb 1 Stunde mit 60 g Natriumamalgam versetzt. Dann wurde mit etwas Salzsäure angesäuert, Alkohol und Essigester größtenteils verjagt, und der Rückstand nach Zugabe von Alkali mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert; der über Kali getrocknete Äther hinterließ einen öligen Rückstand, der deutlichen Anilingeruch zeigte und Kaliumbichromat in saurer Lösung sofort grün färbte. Er wurde nach Schotten-Baumann benzoyliert, und das Benzanilid aus Alkohol umkristallisiert. Smp.: 161°. Mischprobe: 160—161°.

Umwandlung in 1-Phenyl-3-o-methoxyphenovinyl-5-o-methoxyphenyl-pyrazolin mit Eisessig.



2 g des Hydrazons wurden in höchstens 13 ccm Eisessig 1 Stunde gekocht. Die Ausscheidung des gebildeten Pyrazolins aus der erkalteten Lösung erfolgte sehr langsam. Dasselbe zeigt in Lösung grünblaue Fluorescenz. Aus Alkohol umkristallisiert liefert es hellgelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 153—154,5°. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit rotgelber Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid in blau umschlägt.

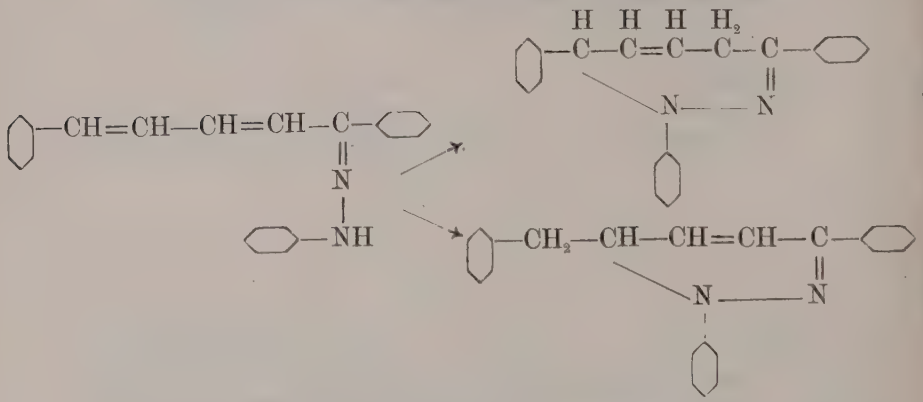
0,1131 g gaben 0,3233 CO_2 und 0,0658 H_2O

Berechnet für: $C_{25}\ H_{24}\ O_2\ N_2$	Gefunden:
C = 78,12	77,92
H = 6,25	6,50

Reduktion mit Natriumamalgam.

0,6 g wurden in 30 ccm Essigester und 2 ccm Eisessig gelöst und mit 12 g Amalgam bei 30—40° versetzt. Nach beendigter Reduktion wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und zur Entfernung der Essigsäure mit Kaliumkarbonat durchgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand erstarrte beim Anreiben mit Alkohol zu Kristallen des unveränderten Ausgangsmaterials. Ausbeute: ca. 0,5 g. Smp.: 142°. Mischprobe: 150°. Die ausgeätherte wässerige Lösung wurde alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Mit Chlorkalk konnte kein Anilin im Abdampfrückstand nachgewiesen werden.

Phenylhydrazon des Cinnamylidenacetophenons und seine Überführung in ein ringförmiges Isomeres.



Das Hydrazon, das nach den Angaben von Auwers[1]) dargestellt wurde, löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe, die mit Eisenchlorid in Braun übergeht.

Überführung in den isomeren Körper.

5 g werden mit 20 ccm Eisessig 1 Std. gekocht. Einige Stunden nach dem Erkalten hat sich der neue Körper abgeschieden. Er zeigt nur schwache Fluorescenz. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er grünblaue Färbungen, die mit Eisenchlorid tief grün werden. Er kristallisiert am besten aus Eisessig in weißen, zu Warzen vereinigten Kristallen. Smp.: 123—124°.

0,1129 g gaben 0,3510 CO_2 u. 0,0647 H_2O
0,1601 g „ 12,6 ccm N bei 12° und 745 mm Druck.

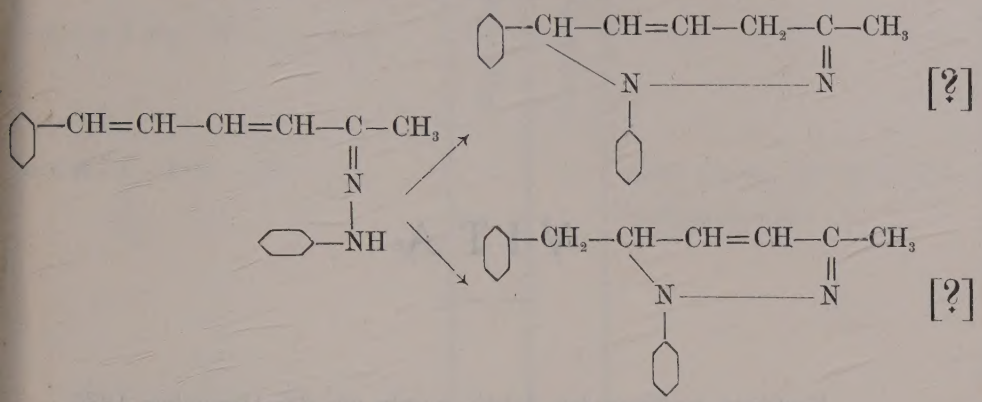
Berechnet für:	Gefunden:
C 85,13	84,78
H 6,21	6,41
N 8,64	8,88

Reduktion mit Amalgam.

1 g des Körpers wurde in 30 ccm Essigester und 4 ccm Eisessig gelöst und mit 30 g Amalgam versetzt. (Temp. 40°.) Das Reaktionsprodukt wurde alkalisch mit Dampf destilliert. Das Destillat gab keine Reaktion auf Anilin. Auf die Gewinnung des Rückstandes der Dampfdestillation wurde verzichtet, da er verschmiert war.

[1]) BB. 42, 4427 [1909].

Phenylhydrazon des Cinnamylidenacetons und seine Überführung in ein ringförmiges Isomeres.



Darstellung des Hydrazons nach Diehl u. Einhorn.[1])

Reduktion mit Natriumamalgam.

4 g des Hydrazons wurden in 50 ccm Essigester und 11 ccm Eisessig gelöst und bei 60—70° mit 70 g Natriumamalgam versetzt. Nach beendeter Einwirkung wurde in sehr verdünnte Salzsäure gegossen und wiederholt ausgeäthert. Auf Zugabe von Alkali scheiden sich Schmieren ab, die beim nunmehrigen Ausäthern jedoch nicht in Lösung gehen. Dieser Ätherauszug liefert nach dem Verdampfen einen öligen Rückstand, der durch die Chlorkalk- und Bichromatprobe als Anilin identifiziert wurde. Das Hydrazon zeigt keine Fluorescenz und gibt mit Schwefelsäure eine rotgelbe Lösung, die durch Eisenchlorid schmutzig grün wird.

Kochen mit Eisessig.

4 g Hydrazon wurden in 30 ccm Eisessig 1 Stunde lang gekocht. Beim Verdunsten des Eisessigs im evakuierten Exsiccator über Kali hinterblieb ein Öl, das nicht kristallisierte. Bei der Vakuumdestillation ging nach einem geringen Vorlauf eine Fraktion über, die in Benzollösung stark fluorescierte und sich in Schwefelsäure mit rotgelber Farbe löste. Mit Eisenchlorid schlug diese Färbung in blaurot um. Dieses Öl wurde direkt reduziert, indem seine heiße alkoholische Lösung mit 4 ccm Eisessig und 25 g Amalgam behandelt wurde. Es wurde wie üblich in Wasser gegossen, zunächst sauer, dann alkalisch ausgeäthert und nach Verdampfen des Äthers der Rückstand dieser letzten Auszüge mit Chlorkalk geprüft. Anilin konnte nicht nachgewiesen werden.

[1]) B. B. 18, 2323 [1885].

VITA.

Verfasser vorliegender Arbeit wurde am 28. Dezember 1886 zu Straßburg geboren. Er besuchte das bischöfliche Gymnasium zu Straßburg, wo er im Jahre 1906 die Reifeprüfung bestand. Nunmehr bezog er die Kaiser-Wilhelms-Universität, wo er sich hauptsächlich dem Studium der Chemie widmete und unter Leitung der Herren Thiele, Braun, Bücking, Rose, Straus, Wedekind, Kohlschütter arbeitete.

Diesen seinen verehrten Lehrern spricht Verfasser hiermit seinen innigsten Dank aus.